N° d'ordre : 386

N° d'enregistrement au C.N.R.S. :
A.O. 7971

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre GERVAL

Licencié ès-Sciences physiques
Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.B.
Attaché de recherche au C.N.R.S.

Recherches dans le domaine des disilanes

Soutenue le 23 janvier 1973, devant la Commission d'examen :

MM. R. CALAS, Doyen honoraire	*Président*
É FRAINNET, Professeur	*Examinateurs*
P. MARONI, Professeur à l'Université Paul-Sabatier de Toulouse	
P. MAZEROLLES, Directeur de recherche au C.N.R.S.	
M^me^ A. MARCHAND, Docteur ès-Sciences	

— 1973 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0015

N° d'ordre : 386

N° d'enregistrement au C.N.R.S. :
A.O. 7971

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre GERVAL

Licencié ès-Sciences physiques
Ingénieur-Chimiste E.N.S.C.B.
Attaché de recherche au C.N.R.S.

Recherches dans le domaine des disilanes

Soutenue le 23 janvier 1973, devant la Commission d'examen :

MM. R. CALAS, Doyen honoraire	*Président*
É FRAINNET, Professeur	*Examinateurs*
P. MARONI, Professeur à l'Université Paul-Sabatier de Toulouse	
P. MAZEROLLES, Directeur de recherche au C.N.R.S.	
M^me^ A. MARCHAND, Docteur ès-Sciences	

— 1973 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A M E S P A R E N T S

A M A F E M M E

A M E S E N F A N T S

A T O U S C E U X Q U I M E S O N T C H E R S

A Monsieur le Professeur R. CALAS

Doyen honoraire

de la Faculté des Sciences de Bordeaux

Professeur à l'Université de Bordeaux I

A Monsieur E. FRAINNET

Professeur

à l'Université de Bordeaux I

Ces recherches ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Bordeaux I.

Après m'avoir donné le goût de la chimie organique par son enseignement, Monsieur le Doyen R. CALAS, m'a toujours encouragé et conseillé au cours de ce travail et il me fait le grand honneur de bien vouloir présider mon Jury de Thèse ; qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde et respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur É. FRAINNET a eu la charge de m'initier à la recherche. Il m'a aidé avec bienveillance tout au long de ce travail. Je tiens à l'assurer de ma sincère reconnaissance tant pour les conseils qu'il m'a prodigués que pour les marques de confiance et d'amitié qu'il m'a toujours témoignées.

Monsieur le Professeur P. MARONI, de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, a parrainé mes recherches au Centre National de la Recherche Scientifique et a accepté de participer à mon Jury de Thèse, je tiens à lui exprimer mes plus profonds remerciements.

Monsieur P. MAZEROLLES, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, spécialiste éminent de la chimie des composés organiques du germanium et du silicium, a accepté de juger mon travail ; je l'en remercie vivement.

Je suis très obligé à Madame A. MARCHAND de m'avoir fait bénéficier de sa compétence en spectrographie infrarouge et je la remercie d'avoir bien voulu participer à mon Jury de Thèse.

Je voudrais également remercier Monsieur le Doyen et Madame J. VALADE ainsi que Monsieur le Professeur H. BOUAS-LAURENT pour les témoignages de sympathie qu'ils m'ont toujours manifestés.

Je tiens à adresser à Monsieur le Professeur P. MAURET et à Monsieur J.P. FAYET, Docteur ès-Sciences, mes plus sincères remerciements pour les mesures des moments dipolaires qu'ils ont effectuées très aimablement à ma demande.

Je suis infiniment reconnaissant à Monsieur le Professeur R. LALANDE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, ainsi qu'à Madame J. ROUX et Monsieur Y. DUCASSE d'avoir mis à ma disposition le calculateur HP 9100 B.

Monsieur N. DUFFAUT et Monsieur J. DUNOGUES m'ont toujours témoigné des marques d'amitié et m'ont aidé par leurs conseils et leurs encouragements ; je tiens à leur témoigner toute ma gratitude.

Je ne saurais oublier tous mes camarades du Laboratoire qui m'ont fait profiter de leur expérience et m'ont apporté leur concours dans les domaines qui leur étaient propres en particulier Mesdames F. MOULINES, F. DUBOUDIN et F. PISCIOTTI, Mademoiselle F. DABESCAT ainsi que Monsieur J. DEDIER, G. LAÏN, M. BORDEAU et G. BOURGEOIS. Leur présence et leur amitié m'ont été d'un précieux secours.

Je tiens aussi à remercier tout le personnel technique pour l'aide dont il m'a fait bénéficier tout au long de ce travail notamment Mesdames F. LLONCH et S. CHAUTARD ainsi que Monsieur B. BARBE.

Je remercie également Mesdames M.V. FAURE et N. MOUSNIER, Mademoiselle F. NOUVEL, Madame DUPUY, Messieurs R. JAOUEN, R. LESSARD, G. BELLERA et MONNEIN pour leur efficacité et leur gentillesse lors de la réalisation pratique de ce mémoire.

RECHERCHE DANS LE DOMAINE DES

DISILANES

INTRODUCTION

Dans le domaine de la Chimie Organique du Silicium l'étude de la synthèse et des propriétés des polysilanes connaît depuis quelques années un essor grandissant.

Les disilanes ont plus particulièrement fait l'objet de nombreux travaux. Cependant ces recherches ont souvent été consacrées aux alkyl ou aryldisilanes ainsi qu'à des polychlorodisilanes.

Ne nous limitant pas à ce genre de disilane, nous avons envisagé de créer et d'étudier de nouveaux types de composés : des disilanes polyfonctionnels renfermant diverses liaisons très réactives telles que Si-H, Si-X (Cl, Br) ou Si-OR. Pour cela, nous avons été amené à rechercher des méthodes souples de création de la liaison Si-Si.

Au cours de cette étude, les dihydrogéno-1,2 disilanes constituent une classe importante de dérivés car ils permettent d'accéder, ensuite, à d'autres composés fonctionnels.

Etant parvenu à synthétiser une gamme variée de disilanes, nous avons été conduit à développer pour certaines catégories d'entre eux des études physicochimiques, surtout spectrales (infrarouge, Raman, RMN) et, par ailleurs, nous avons étudié diverses de leurs propriétés chimiques.

Nous verrons des réactions qui concernent des liaisons Si-Si, Si-H, Si-X, Si-OR, avec, parfois, compétition de réactivité entre les liaisons Si-Si et les autres types de liaisons.

Etant donné les résultats de certaines réactions, nous avons également développé des recherches sur la synthèse et l'étude de propriétés de disilanes monocycliques et bicycliques renfermant des liaisons Si-O.

Après avoir rappelé divers résultats relatifs à l'énergie de la liaison Si-Si, nous envisagerons, dans la première partie de ce travail, la synthèse et l'étude de propriétés physicochimiques et chimiques d'hexaalkyl, aryl disilanes.

Nous développerons, en particulier, une étude spectrographique, infrarouge et Raman, de tous ces composés.

Nous étudierons ensuite des réactions qui entraînent la scission des liaisons Si-Si : action de sels métalliques, minéraux ou organiques, et action d'alcools ou de cétones en milieu hexaméthylphosphorotriamide avec catalyse par du sodium ou un agent alcalin. Lorsqu'on emploie une cétone comme réactif antagoniste, cette dernière réaction nous a permis d'obtenir des énoxysilanes (en choisissant les conditions) et une étude particulière lui a été consacrée.

Nous envisagerons aussi des ruptures de liaisons Si-C sous l'influence d'halogénures ou d'anhydrides d'acides, en présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur. Ces réactions conduisent à des cétones à côté d'halogénodisilanes ou d'esters de disilyles.

Dans la deuxième partie nous aborderons la synthèse et l'étude de propriétés physicochimiques et chimiques de disilanes du type Σ-Si-Si-Σ' dans lesquels les liaisons Si-Σ ou Si-Σ' représentent des liaisons Si-H, Si-X(Cl, Br) ou Si-OR.

Nous avons, en premier lieu, développé l'étude d'alkylaryl dihydrogéno-1,2 disilanes, H-Si-Si-H

Nous verrons tout d'abord deux modes complémentaires de synthèses de ces dérivés, puis nous envisagerons une étude spectrale, infrarouge et RMN, de ces composés, ce qui nous a permis, entre autre, de mettre en évidence diverses corrélations.

Nous examinerons ensuite quelques propriétés chimiques de ces dihydrogéno-1,2 disilanes. Nous nous sommes plus particulièrement intéressé à l'étude de la réactivité des liaisons Si-H de ces disilanes vis à vis d'alcools, en présence de catalyseurs, ou de dérivés halogénés (mono ou polyhalogénoalcanes ou halogénures d'acides).

Alors que les réactions avec les alcools font intervenir une scission compétitive des liaisons Si-H et Si-Si, l'halogénation par les dérivés organiques halogénés est spécifique des liaisons Si-H.

L'obtention de disilanes halogénés présente un intérêt manifeste en synthèse, en particulier par action de diols α ou β sur des dichloro-1,2 disilanes nous avons synthétisé une nouvelle classe de composés cycliques : les dioxa-1,4 disila-2,3 cycloalcanes.

La troisième partie sera consacrée essentiellement à l'obtention de disilanes mono ou bicyliques.

La transalcoxylation du diméthyl-1,2 tétraméthoxydisilane avec des diols α ou β conduisant à des disilanes monocycliques et bicycliques variés, inconnus jusque-là, nous avons, en vue de l'établissement de leurs structures, mis au point des synthèses particulières des différents types possibles de dérivés mono ou bicycliques ; des études physicochimiques (infrarouge, RMN, dipolemétrie) ont permis de mettre en évidence des grandeurs caractéristiques de ces dérivés et, lorsque cela était nécessaire, de préciser la configuration et parfois même la conformation de certains de ces composés.

L'exposé de notre travail sera divisé de la façon suivante :

- Techniques générales et matières premières.
- Généralités sur l'énergie de la liaison Si-Si.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION ET ETUDE DE PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSICOCHIMIQUES D'HEXAALKYL, ARYLDISILANES.

Chapitre Premier : Synthèses d'hexaalkyl, aryldisilanes.

Chapitre II : Etudes infrarouges et Raman

Chapitre III : Etudes de quelques propriétés chimiques
- Action des sels
- Action des halogénures et anhydrides d'acides
- Action des alcools et cétones en milieu HMPT.

PARTIE EXPERIMENTALE

DEUXIEME PARTIE

PREPARATION ET ETUDE DE PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSICOCHIMIQUES DE DISILANES DIFONCTIONNELS

Chapitre Premier : Dihydrogéno-1,2 disilanes
- Préparation
- Etude physicochimique (infrarouge et RMN).
- Etude de quelques propriétés chimiques (alcools, dérivés halogénés).

Chapitre II : Synthèse d'hydrogéno-1 alcoxy-2 et de dialcoxy-1,2 disilanes ainsi que de dioxa-1,4 disila-2,3 cycloalcanes.

PARTIE EXPERIMENTALE

TROISIEME PARTIE

PREPARATION ET ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DE DISILANES TETRAFONCTIONNELS.

Chapitre Premier : Synthèse de disilanes tétrafonctionnels mono et bicycliques

Chapitre II : Etude infrarouge d'oxasilacycloalcanes.

Chapitre III : Réactions de transalcoxylation du diméthyl-1,2 tétraméthoxydisilane avec des diols.

ABREVIATIONS EMPLOYEES

Afin de faciliter l'impression de ce travail, nous avons employé les abréviations suivantes :

Me	:	groupe méthyle
Et	:	groupe éthyle
n-Pr	:	groupe n-propyle
i-Pr	:	groupe i-propyle
n-Bu	:	groupe n-butyle
i-Am	:	groupe i-amyle
Ph	:	groupe phényle
α-Np	:	groupe α-naphtyle
APTS	:	acide para toluène sulfonique
DME	:	diméthoxyéthane
DMSO	:	diméthylsulfoxide
HMPT	:	hexaméthylphosphorotriamide
NBS	:	N bromosuccinimide
THF	:	tétrahydrofuranne
IR	:	infrarouge
Rdt	:	rendement
RM	:	réfraction moléculaire
RMN	:	résonance magnétique nucléaire
RPE	:	résonance paramagnétique électronique
UV	:	ultraviolet
$\Delta G^{\neq}$	:	énergie d'activation.

TECHNIQUES GENERALES

ET

MATIERES PREMIERES

I - TECHNIQUES GENERALES

A - DOSAGE DES ELEMENTS

1 - Dosage du silicium

Nous avons employé la méthode indiquée par A. BYGDEN (5). Celle-ci consiste en une oxydation, au moyen d'acide sulfurique concentré, du silicium contenu dans la substance, en silice, en présence de quantités catalytiques de mercure.

2 - Dosage du chlore

On hydrolyse le dérivé chlorosilicié par une solution alcaline, puis on dose les ions Cl^- par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD.

3 - Dosage du carbone et de l'hydrogène

Les dosages ont été effectués par le "Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S" auquel nous adressons nos plus vifs remerciements.

B - CONSTANTES PHYSIQUES

1 - Indice de réfraction et densité

Les mesures d'indice de réfraction et de densité ont été effectuées systématiquement à 20°C.

2 - Réfraction moléculaire

La réfraction atomique du silicium est extrêmement variable selon la nature des éléments auxquels il est uni.

Nous devons à R.O. SAUER (6) et à E.L. WARRICK (7) un système simplifié fondé uniquement sur les réfractions de liaisons, transposant à la chimie organosilicique les résultats obtenus par K.G. DENBIGH (8) en chimie organique.

L'additivité de ces réfractions de liaisons nous a permis le calcul des réfractions moléculaires en utilisant les valeurs des modules données par les auteurs précédents (voir tableaux I et II) .

C - CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

1 - Chromatographies

a)- Chromatographie en phase gazeuse

Parmi les différentes applications de cette technique à l'identification, au contrôle de pureté et aux dosages de nos produits, notons, en ce qui concerne les dosages, que nous avons opéré soit par comparaison avec des mélanges tests, soit par utilisation d'un étalon interne.

Les caractéristiques des différents appareils utilisés sont mentionnées dans le tableau III .

Les phases stationnaires employées furent les suivantes : DC 410, SE 30, Carbowax 20M, silica gel, Apiezon L et Apiezon S. Nous avons pris comme support, en général, du Chromosorb P ou W .

b)- Chromatographie en phase liquide

Nous avons opéré avec l'appareil " PLEUGER " type 83C. La nature des colonnes et des liquides éluants est précisée dans l'exposé.

T A B L E A U I

REFRACTIONS DE LIAISON DE DENBIGH

Liaisons	Réfractions de liaisons cm^3/mole	Liaisons	Réfractions de liaisons cm^3/mole
C-H	1,69	C=O	3,38
N-H	1,81	C-N	1,54-1,57
O-H	1,73	C=N	3,76
C-C	1,25	C≡N	4,82
C=C	4,16	C-F	1,72
C_{ar}-C_{ar}	2,73	C-B_r	9,37
C≡C	6,40	C-Cl	6,53
C-O	1,51	C-I	14,55

T A B L E A U II

REFRACTIONS DE LIAISON DE WARRICK

Liaisons	Réfractions de liaisons cm^3/mole	Liaisons	Réfractions de liaisons cm^3/mole
Si-O	1,75	Si-F	1,50
Si-C_{al}	2,50	Si-Cl	7,20
Si-C_{ar}	2,56	Si-Br	10,20
Si-Si	5,65	Si-N	2,00
Si-H	3,20	Si-S	6,25

T A B L E A U III

APPAREILS DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Types d'appareils	Usages	Colonnes	Gaz Vecteurs	Détections
Griffin and George "Mark II B "	analytique	L = 2 m d = 0,75cm	azote	catharomètre
Perkin-Elmer " 154 D "	analytique	L = 2 m d = 0,5cm	azote ou hélium	catharomètre
Perkin-Elmer " F 11 "	analytique	L = 2 m capillaires	azote	ionisation de flamme
F. & M. "810 R 12"	analytique	L = 2 m d = 0,4cm	azote, hélium ou hydrogène	ionisation de flamme et catharomètre
Hewlett-Packard " 5750 "	analytique	L = 2 m d = 0,4cm	hélium	catharomètre
Beckman "GC100 Megachrom"	préparatif	L = 8x1,9m d = 0,6 cm	hélium	catharomètre
Carlo-Erba "Fractovap P"	préparatif	L = 2 m d = 2,5 cm	hélium	catharomètre

2 - Spectrographie infrarouge

Au cours de notre travail, nous avons réalisé de nombreux spectres infrarouges au moyen des appareils dont les caractéristiques sont données dans le tableau IV.

Les spectres de routine ont été effectués, dans le cas de liquide, soit entre deux plaques de chlorure de sodium ou avec une cellule à faces de NaCl pour une étude dans la région comprise entre 4000 et 700 cm^{-1} , soit entre deux plaques d'iodure de césium ou avec une cellule à faces de KRS-5 pour la région 700 à 250 cm^{-1} .

Dans le cas de solides, nous avons utilisé, suivant les circonstances, les techniques habituelles suivantes :

- solutions, le plus souvent, dans le tétrachlorure de carbone,
- suspensions dans le nujol,
- pastilles de bromure de potassium dans lesquelles la concentration du solide à étudier est de 1 % .

Pour des études plus approfondies, nous avons employé des solutions dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le cyclohexane, ou le sulfure de carbone à des concentrations variant entre 0,1 et 0,05 mole/l .

3 - Spectrographie Raman

Les spectres Raman furent enregistrés sur les appareils suivants :

- spectrographe "CODERG" type CH 1 à source laser He-Ne (raie excitatrice à 632,8 nm) de puissance 150 mW.
- spectrographe " HUET " B II , muni d'une lampe HILGER

TABLEAU IV

Appareils de spectrographie infrarouge

Types d'appareils	Réseau ou prisme	Région spectrale en cm^{-1}
Perkin-Elmer 137 "Infracord"	1 prisme NaCl	4000 - 650
Perkin-Elmer "237"	2 réseaux	4000 - 750
Perkin-Elmer "457"	2 réseaux	5000 - 250
Perkin-Elmer "225"	2 réseaux 1 prisme KBr	5000 - 200
Leitz	2 prismes NaCl KBr	4000 - 650 750 - 400
Beckman "I.R.10"	2 réseaux	4000 - 250

de type SP 500, équipé de deux prismes de flint.

- spectrographe "CARY" équipé d'un dispositif enregistreur.

4 - Spectrographie U.V

Nous avons été amené à enregistrer quelques spectres U.V. sur un appareil "Perkin-Elmer 137 U.V.".

5 - Résonance magnétique nucléaire

Nous avons utilisé l'appareil "Varian" modèle A 60 fonctionnant à 60 MHz et équipé d'une sonde permettant des variations thermiques de -150° à +200°C.

Pour des études plus approfondies, nous avons également employé un appareil "Varian" modèle HA 100 fonctionnant à 100 MHz.

6 - Résonance paramagnétique électronique

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil "Varian" modèle 4500-10A équipé d'une sonde permettant d'effectuer des variations thermiques de -150° à +200°C.

7 - Dipolemétrie

Les mesures ont été effectuées à 25°C sur un appareil "W.T.W" du type DM01 en prenant le dioxanne comme solvant et en utilisant la méthode de calcul d' HALVERSTADT et KUMLER (9).

8 - Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été réalisés, en général, avec un spectrographe "A.E.I." type MS15 ; certains spectres ont été effectués avec un appareil "P.E" 270 GC-DF par la Société Perkin-Elmer que nous remercions pour leur concours gracieux.

II - MATIERES PREMIERES

A - TRIORGANOCHLOROSILANES

Nous avons utilisé trois méthodes pour les obtenir. Nous avons, par exemple, fait réagir un excès de chlorure de sulfuryle sur l'hydrogénosilane en présence de chlorure de zinc (10), mais cette méthode nécessite des rectifications soignées. Par la suite, ces dérivés ont pu être obtenus par action de l'hydrogénosilane sur CCl_4 en présence de Pd/C (11

Nous avons aussi utilisé la réaction d'échange qui a lieu entre le triméthylchlorosilane (livré par le commerce) et l'hydrogénosilane en présence de divers catalyseurs ($AlCl_3$, $GaCl_3$ ....) (12).

Enfin, dans le cas de la préparation des dérivés $ArMe_2SiCl$, nous avons fait réagir un organomagnésien mixte, ArMgX, sur un grand excès de diméthyldichlorosilane, Me_2SiCl_2 .

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V .

B - HYDROGENOCHLOROSILANES DE LA FORME HR_2SiCl et HMeRSiCl

Quelle que soit la nature du groupe R envisagé, le mode opératoire a toujours été le même. Il consiste à traiter un excès, soit de trichlorosilane, $HSiCl_3$, soit de méthyldichlorosilane, $HMeSiCl_2$, par un dérivé organomagnésien mixte RMgX . On obtient ainsi des hydrogénochlorosilanes respectivement de la forme HR_2SiCl et HMeRSiCl (dont certains n'étaient d'ailleurs pas connus jusque là).

Diverses données relatives à ces dérivés sont portées dans le tableau VI .

C - HYDROGENOMETHYLALCOXYCHLOROSILANES HMeSi(OR')Cl

Nous avons utilisé comme méthode de préparation celle indiquée par M.F. SHOSTAKOVSKII et al. (13). Elle consiste à faire réagir l'alcool

TABLEAU V

Triorganochlorosilanes

N°	Composés	Eb/mmHg	n_D^{20}	rdt %	M théorique	Analyse Calculé % Trouvé : C	H	Si	Cl
1	Me_3SiCl	58	1,3885		108,7	33,16 33,20	8,35 8,30	25,85 25,59	32,64 31,99
2	$Me_2(m\text{-}MeC_6H_4)SiCl$	105/25	1,5107	72	184,8	58,51 58,61	7,09 7,01	15,20 15,15	19,19 19,03
3	$Me_2(p\text{-}MeC_6H_4)SiCl$	108/25	1,5080	83	184,8	58,51 58,58	7,09 7,00	15,20 15,20	19,19 18,96
4	$Me_2(m\text{-}MeOC_6H_6)SiCl$	129/25	1,4891	21	200,8	53,85 53,97	6,53 6,42	13,99 13,87	17,66 17,57
5	$Me_2(p\text{-}MeOC_6H_4)SiCl$	130/25	1,4886	22	200,8	53,85 54,01	6,53 6,52	13,99 13,85	17,66 17,33
6	$Me_2(O\text{-}CF_3C_6H_4)SiCl$	96/25	1,4548	22	238,7	45,28 45,19	4,22 4,17	11,77 11,70	14,85 14,32
7	$Me_2(O\text{-}CF_3C_6H_4)SiCl$	94/25	1,4553	30	238,7	45,28 45,30	4,22 4,15	11,77 11,65	14,85 14,48
8	$Me_2(p\text{-}CF_3C_6H_4)SiCl$	95/25	1,4567	22	238,7	45,28 45,17	4,22 4,27	11,77 11,65	14,85 14,55
9	$(C_6H_5)_3SiCl$	170/1 F:110		70	294,9	73,32 73,28	5,13 5,19	9,53 9,48	12,02 11,81

TABLEAU VI

Hydrogénochlorosilanes

n	Composés	Eb/mmHg	n_D^{20}	R dt %	M	Analyse Calc. % : Tr. :						
						C	H	Si	O	F	Cl	Br
1	HMe_2SiCl	35			94,6	25,39	7,46	29,69			37,47 37,15	
2	HEt_2SiCl	100	1,4152	45	122,7	39,16 39,26	9,04 9,10	22,90 22,40			28,90 28,50	
3	H n-Pr_2SiCl	87/105	1,4280	31	150,7	47,80 47,85	10,03 10,11	18,61 18,40			23,58 22,94	
4	H i-Pr_2SiCl	132	1,4281	47	150,7	47,80 47,70	10,03 10,12	18,61 18,37			23,58 22,92	
5	HMePhSiCl	80/25	1,5171	30	156,7	53,66 53,10	5,79 5,80	17,93 17,87			22,63 22,12	
6	HPh_2SiCl	138/2	1,5806	27	218,8	65,88 65,29	5,07 5,09	12,84 12,80			16,21 15,98	
7	$H(m\text{-}MeC_6H_4)_2SiCl$	136/2	1,5722	29	246,8	68,13 67,89	6,13 6,10	11,38 10,97			14,37 19,99	
8	$H(p\text{-}MeC_6H_4)_2SiCl$	136/2	1,5694	34	246,8	68,13 68,29	6,13 6,20	11,38 11,06			14,37 14,00	
9	$H(m\text{-}MeOC_6H_4)_2SiCl$	140/2	1,5995	22	278,8	60,31 60,20	5,42 5,58	10,08 9,76	11,48 11,75		12,72 12,45	
10	$H(p\text{-}MeOC_6H_4)_2SiCl$	140/2	1,6085	23	278,8	60,31 60,15	5,42 5,37	10,08 9,93	11,48 11,70		12,72 12,48	
11	$H(p\text{-}FC_6H_4)_2SiCl$	87/2	1,5508	23	254,8	56,58 56,40	3,56 3,67	11,03 10,95		4,91	13,92 13,81	
12	$H(m\text{-}ClC_6H_4)_2SiCl$	140/2	1,6166	21		50,10 50,36	3,15 3,09	9,77 9,68			36,98 36,78	
13	$H(p\text{-}ClC_6H_4)_2SiCl$	140/2	1,6116	21	287,7	50,10 49,75	3,15 3,10	9,77 9,70			36,98 36,58	
14	$H(p\text{-}BrC_6H_4)_2SiCl$	159/1	1,6637	20	376,6	38,27 38,01	2,41 2,45	7,46 7,40			9,42 9,06	42,44 42,00
15	$H(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2SiCl$	110/2	1,5873	22	354,8	47,39 47,50	2,56 2,58	7,92 7,81		32,14	9,99 9,81	
16	$H(PhCH_2)_2SiCl$	150/2 F : 35	1,5734	30	246,8	68,13 68,47	6,13 6,20	11,38 11,22			14,37 14,01	

sur le méthyldichlorosilane $HMeSiCl_2$ en maintenant le milieu à une température inférieure à 10°C durant l'addition de l'alcool.

Les résultats sont résumés dans le tableau VII.

D - METHYLFLUOROCHLOROSILANE $HMeSiFCl$

Nous avons employé la méthode de H.S. BOOTH et R.L. JARRY (14) qui consiste à faire réagir du trifluorure d'antimoine sur du dichlorométhylsilane à température ambiante ; le méthylfluorochlorosilane est recueilli dans un piège à -20°C (Eb_{760} = 1° ; Rendement 50%).

E - PRODUITS COMMERCIAUX

Le triméthylchlorosilane, Me_3SiCl , le diméthylchlorosilane, HMe_2SiCl , le méthyldichlorosilane, $HMeSiCl_2$, le trichlorosilane, $HSiCl_3$ ainsi que les chlorodisilanes de formules générales $Me_nSi_2Cl_{6-n}$ nous ont été fournis gracieusement par la "Société des Unsines Chimiques RHONE-POULENC" que nous remercions vivement.

Tous les autres produits proviennent des Etablissements "PIERREFITE" (HMPT) , "PROLABO" , " SCHUCHARDT" et "FLUKA" .

TABLEAU VII

HMeSi(OR)Cl

n	Composés	Eb° mm Hg	n_D^{20}	Rdt %	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :				
						C	H	O	Si	Cl
1	HMeSi(OEt)Cl	64/760	1,3851	70	124,7	28,91 28,80	7,28 7,35	12,84 12,95	22,53 22,40	28,44 27,96
2	HMeSi(OBu)Cl	86/25	1,4025	57	152,7	39,33 39,59	8,58 8,53	10,48 10,35	18,39 18,45	23,28 22,82
3	HMeSi(OPh)Cl	83/27	1,4951	43	172,7	48,68 49,03	5,25 5,24	16,27 16,20	9,27 9,21	20,53 20,17

G E N E R A L I T E S S U R L ' E N E R G I E

D E L A

L I A I S O N S i - S i

Avant d'aborder l'étude de la réactivité chimique des disilanes, il nous a semblé important d'envisager les données énergétiques publiées jusqu'à ce jour à propos de la liaison Si-Si .

Nous définirons tout d'abord les différentes valeurs qui peuvent caractériser l'énergie de la liaison Si-Si : énergie de dissociation : D (Si-Si) et énergie thermochimique de la liaison : E (Si-Si) .

Nous examinerons ensuite les diverses valeurs trouvées pour E (Si-Si) et D (Si-Si) ce qui nous amènera à étudier les différentes méthodes mises en jeu pour effectuer ces déterminations.

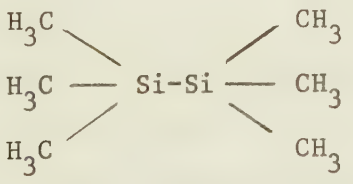
I - ENERGIE DE LIAISON E (Si-SI) ET ENERGIE DE DISSOCIATION D (Si-Si)

L'énergie de liaison thermochimique, que l'on écrit habituellement E (MX) , est définie pour un composé quelconque par :

$$\Sigma E\ (MX) = -\Delta H^{\circ}_{fa} \qquad (a)$$

où ΔH°_{fa} est la chaleur de formation atomique de la molécule à partir des atomes gazeux qui la constituent.

Pour plus de compréhension, prenons l'exemple de l'hexaméthyldisilane qui est le disilane le plus utilisé pour effectuer les mesures :



Ce disilane comporte 1 liaison Si-Si, 6 liaisons Si-C et 18 liaisons C-H :

$$1\ E\ (Si\text{-}Si) + 6\ E\ (Si\text{-}C) + 18\ E\ (C\text{-}H) = -\Delta H^{\circ}_{fa} \qquad (b)$$

Or, on connaît E (Si-C) dans Me_4Si (68,4 k.cal.mole^{-1}) (15) et E (C-H) dans le méthane (99,3 k.cal.mole^{-1}) (16) . En supposant que les valeurs E (Si-C) et E (C-H) ne varient pas d'un composé à un autre, on peut alors déterminer E (Si-Si) dans l'équation (b) si l'on peut calculer par ailleurs ΔH°_{fa} .

Mais d'après la définition de ΔH°_{fa} nous pouvons écrire :

$$\Delta H^\circ_{fa} = 18\ \Delta H^\circ_f H_{(g)} + 6\ \Delta H^\circ_f C_{(g)} + 2\ \Delta H^\circ_f Si_{(g)} + \Delta H^\circ_f Me_6Si_{2(g)} \qquad (c)$$

où $\Delta H^\circ_f H_{(g)}$, $\Delta H^\circ_f C_{(g)}$, $\Delta H^\circ_f Si_{(g)}$, $\Delta H^\circ_f Me_6Si_{2(g)}$ sont les enthalpies standards de formation qui ont pu être déterminées par ailleurs :

$\Delta H^\circ_f H_{(g)}$ = 52,10 K.cal.at.g^{-1} (16) $\Delta H^\circ_f C_{(g)}$ = 170,90 K.cal.at.g^{-1} (17)

$\Delta H^\circ_f Si_{(g)}$ = 108,4 K.cal.at.g^{-1} (17) $\Delta H^\circ_f Me_6Si_{2(g)}$ = -87,3 K.Cal.mole^{-1} (18)
(valeur établie recemment)

A partir de ces données nous trouvons :

$$-\Delta H^\circ_{fa} = 2266{,}9 \text{ K.cal.mole}^{-1}$$

valeur que nous portons dans l'équation (b) pour avoir :

$$E\ (Si\text{-}Si) = 69{,}1 \text{ K.cal.mole}^{-1}$$

D'autre part, l'énergie de dissociation d'une liaison est définie comme l'énergie requise pour scinder cette laison, les produits étant dans leur état fondamental sous forme de gaz parfait et la température de la réaction étant ramenée au zéro absolu.

Ainsi dans notre exemple ,D (Si-Si) est strictement égal à $-\Delta H^\circ$ pour la réaction :

$$Me_3Si\text{-}SiMe_{3(g)} = 2\ Me_3Si._{(g)} \qquad \Delta H^\circ$$

Les mesures les plus récentes donnent pour l'énergie de dissociation D (Si-Si) une valeur de 68± 2 K.cal.mole^{-1} .

Notons que de nombreux auteurs avaient essayé de déterminer E (Si-Si) et D (Si-Si) ; nous avons rassemblé dans le tableau VIII les valeurs trouvées.

T A B L E A U VIII

Energies de liaison E(Si-Si) et de dissociation D(Si-Si) dans des disilanes

Disilane	Energies K. cal. mole^{-1}		Année	Auteurs	Méthode	réf.
	E(Si-Si)	D(Si-Si)				
	51		1939	H.J. EMELEUS et C.J. REID		(19)
	51		1945	H.A. SKINNER		(20)
-	45		1948	K.S. PITZER	Calcul	(21)
	51		1948	K. STOCKLAND	Thermochimie	(22)
H_6Si_2		53	1958	T.L. COTTRELL		(23)
-	53		1960	C. EABORN		(24)
H_6Si_2	46,4		1961	S.R. GUNN et L.G. GREEN	Thermochimie	(25)
H_6Si_2		82 et 81,3	1962	W.C. STEELE, et al.	Spectrométrie de masse	(26)
H_6Si_2	40±10		1963	F.E. SAALFELD et al.		(27)
Me_6Si_2		86	1964	G.G. HESS, F.W. LAMPE, et al.	Spectrométrie de masse	(28)
Me_6Si_2		81	1964	F.E. SAALFELD et al.	Spectrométrie de masse	(29)
Me_6Si_2	49		1965	L.H. SOMMER	Thermochimie	(30)
Me_6Si_2		49±6	1966	R.N. HAZELDINE et al.	Cinétique de la pyrolyse de Me_6Si_2	(31)
Me_6Si_2		58±4	1966	R.N. HAZELDINE et al.	et spectrométrie de masse	(31)
Me_6Si_2		69±2	1966	I.M.T. DAVIDSON et I.L. STEPHESON	Cinétique de la pyrolyse de Me_6Si_2	(32)
Me_6Si_2		67±2	1967	S.J. BAND, I.M.T. DAVIDSON	" " "	(33)
Me_6Si_2		60±2	1968	C. EABORN et al.	" " "	(34)
Me_6Si_2		68±2	1968	I.M.T. DAVIDSON et I.L. STEPHENSON	" " "	(35)
Me_6Si_2		67±2	1971	J.M. GAIDIS et al.	Spectrométrie de masse	(35)
Me_6Si_2	68,0	69,1	1971	M.F. LAPPERT, J.B. PEDDLEY et al.	Thermochimie et spectrométrie de masse	(15)

Nous pouvons constater que les divers travaux aboutissent à des valeurs très différentes, ce qui est dû aux incertitudes de certaines des méthodes employées. Les dernières déterminations paraissent seules devoir être retenues.

II - METHODES DE DETERMINATION DES ENERGIES E (Si-Si) et D (Si-Si)

A - Calorimétrie

Les énergies de liaison E (Si-Si) sont dérivées, dans la majorité des cas, des chaleurs de formation déduites habituellement de mesures thermochimiques.

Les chaleurs de formation dépendent des chaleurs d'atomisation des éléments concernés. Or la chaleur d'atomisation du silicium n'est pas connue précisement.

Par ailleurs, plusieurs auteurs (16) (37), (38) (42) ont émis de sérieuses réserves en ce qui concerne les valeurs trouvées, par calorimétrie, pour les enthalpies de formation des composés siliciés. En particulier J.D. COX et G. PILCHER (16) ont rejeté toutes les valeurs déterminées avant 1968. Ils pensaient en effet, que la combustion dans l'oxygène des dérivés siliciés était incomplète.

Récemment, une nouvelle méthode de combustion à partir de dérivés fluorés, mise au point par J.B. PEDLEY et al. (18) semble donner de meilleurs résultats.

Ils trouvent ainsi une valeur pour l'enthalpie standard de formation de l'hexaméthyldisilane $\Delta H^\circ_f Me_6Si_{2(g)}$ de $87 \pm 1{,}7$ K.cal.mole^{-1}, cette valeur est très différente de celle obtenue tout d'abord par J.M. GAIDIS (52 K.cal mole^{-1}) (36) ou même de celle admise jusqu'alors de 118 ± 6 K.cal.mole^{-1} (39).

La validité et la précision des résultats calorimétriques sont très importantes car souvent les autres méthodes - en particulier la spectrométrie de masse - font appel aux données thermodynamiques ainsi déterminées.

B - Etude par spectrométrie de masse

La dissociation et l'ionisation du disilane Me_6Si_2 par bombardement d'électrons se fait selon le schéma :

$$Me_3Si\text{-}SiMe_3 + e^- \longrightarrow Me_3Si^+ + Me_3Si. + 2e^-$$

Cette méthode permet de mesurer le potentiel d'apparition (PA) de l'ion $\geq Si^+$. Par définition, cette valeur est égale au potentiel qui fait apparaître les premiers ions formés.

Or, pour l'hexaméthyldisilane, nous avons la relation :

$$PA(Me_3Si^+) = PI(Me_3Si.) + D(Me_3SiSiMe_3) \qquad (c)$$

où $PI(Me_3Si.)$ représente le potentiel d'ionisation du radical Me_3Si.

Comme on peut déterminer par ailleurs ce potentiel d'ionisation, on a donc la possibilité de calculer la valeur $D(Me_3Si\text{-}SiMe_3)$.

Dans le tableau IX nous avons résumé les valeurs trouvées pour $PI(Me_3Si.)$ et $PA(Me_3Si^+)$ par différents auteurs dans le cas de l'hexaméthyldisilane.

T A B L E A U IX

Valeurs de $PI(Me_3Si.)$, $PA(Me_3Si^+)$ et $D(Me_3Si\text{-}SiMe_3)$

N°	$PI(Me_3Si.)$ eV	$PA(Me_3Si^+)$ eV	$D(Me_3Si\text{-}SiMe_3)$ eV	$D(Me_3Si\text{-}SiMe_3)$ K.cal.mole^{-1}	Ref.
1	7,10 ± 0,15	10,03 ± 0,1	2,93	69	(35)(39)
2	6,96 ± 0,43	10,69 ± 0,04	3,73	86	(28)
3	7,8	10,0 ± 0,1	2,2	51	(40)(33)
4	7,97 ± 0,10	-			(31)
5	7,23 ± 0,15	10,22 ± 0,18	2,99	69,1	(15)

Comme nous pouvons le constater, ces valeurs diffèrent notablement. Il peut y avoir plusieurs causes à cela.

Les premières mesures de PA ont été faites sur des appareils assez simples qui, en particulier, étaient peu sensibles et possédaient une focalisation assez médiocre, d'où des erreurs dans la détermination des potentiels d'apparition $PA(Me_3Si^+)$.

Il faut aussi supposer que l'ion formé n'a pas d'excès d'énergie, or il n'est pas toujours facile de savoir si cette condition est sensiblement réalisée.

D'autre part, le potentiel d'ionisation PI a souvent été calculé à partir des enthalpies de formation $\Delta H^\circ_f(Me_3Si^+)$ et $\Delta H^\circ_f(Me_3Si.)$ obtenues à partir de $\Delta H^\circ_f(Me_6Si_2)$, or ces valeurs étaient, jusqu'ici, peu précises.

Dans ces conditions, il n'est pas étonnant de trouver des valeurs pour D(Si-Si) allant de 49 (31) à 86 $K.cal.mole^{-1}$ (48) .

C - Etudes cinétiques

Des études cinétiques de la pyrolyse de disilanes à différentes températures ont permis d'obtenir l'énergie de dissociation D(Si-Si) .

Nous nous bornerons au cas de l'hexaméthyldisilane.

Les premières études cinétiques valables concernant la pyrolyse de ce composé datent de 1966. Elles ont été entreprises simultanément par R.N. HAZELDINE et al. (31) d'une part et par M. KUMADA et al. (41) d'autre part.

Pour que l'énergie de dissociation puisse être déduite de ces cinétiques en phase gazeuse, il faut que le disilane se décompose selon un processus qui ne fasse pas intervenir de réaction en chaîne.

Or, d'après I.M.T. DAVIDSON (35) après la dissociation de Me_6Si_2 en deux radicaux $Me_3Si.$, la première étape d'une chaîne (hypothétique) doit être :

$$Me_3Si. + Me_3SiSiMe_3 \longrightarrow Me_3SiH + Me_3SiSiMe_2CH_2.$$

Or, la liaison SiH formée est plus faible que la liaison CH coupée, donc la réaction est endothermique.

La seconde étape de la propagation :

$$Me_5Si_2CH_2. \longrightarrow Me_3Si. + Me_2 \dot{S}iCH_2.$$

doit avoir une énergie d'activation assez importante du fait que $Me_2 \dot{S}iCH_2.$ est un biradical particulièrement instable.

Donc, le mécanisme en chaîne est énergétiquement défavorisé et la réaction de recombinaison des radicaux $Me_3Si.$ doit être la réaction principale, tout au moins jusqu'à 500° C.

A partir de 523°C. I.M.T. DAVIDSON (35) suggère le schéma suivant qui ferait intervenir une suite de réactions non en chaîne :

$$Me_3SiSiMe_3 \longrightarrow 2\ Me_3Si.$$

$$Me_3Si. + Me_3SiSiMe_3 \longrightarrow Me_3SiH + Me_3SiSiMe_2CH_2.$$

$$Me_3Si. + Me_3SiSiMe_2CH_2. \longrightarrow Me_3SiSiMe_2CH_2SiMe_3$$

$$Me_3Si. + Me_3SiSiMe_3 \longrightarrow Me_3SiCH_2SiMe_2$$

$$Me_3SiSiMe_2 + Me_3SiSiMe_2CH_2' \longrightarrow Me_3SiSiMe_2CH_2SiMe_2SiMe_3$$

soit :

$$11\ Me_6Si_2 \longrightarrow 5Me_3SiH + Me_4Si + 4(Me_3Si)_2SiMe_2 + (Me_3SiSiMe_2)_2CH_2$$

Pour cette suite de réactions on trouve une énergie d'activation égale à 67 ± 2 K.cal.mole^{-1} ; cette énergie est assimilable, en première approximation, à l'énergie de dissociation D ($Me_3SiSiMe_3$) dans la mesure où cette suite de réactions non en chaîne intervient seule.

Mais parfois, suivant les conditions expérimentales, cette réaction peut évoluer vers un mécanisme en chaîne comme l'ont proposé pour la première fois M. KUMADA et H. SAKURAI (41b) .

$$Me_3Si\text{-}SiMe_3 \longrightarrow 2Me_3Si.$$

$$Me_3Si. + Me_3SiSiMe_3 \longrightarrow Me_3SiH + Me_3SiSiMe_2CH_2.$$

$$Me_2SiSiMe_2CH_2\cdot \longrightarrow Me_3SiCH_2\dot{S}iMe_2$$

$$Me_3SiCH_2\dot{S}iMe_2 + Me_3SiSiMe_3 \longrightarrow Me_3SiCH_2SiMe_2H + Me_3SiSiMe_2CH_2\cdot$$

$$2\ Me_3SiSiMe_2CH_2\cdot \longrightarrow (Me_3SiCH_2SiMe_2)_2$$

Cette suite de réactions fut aussi proposée par d'autres auteurs (34) (41a) dans des conditions de pression, de température et de solvants très différentes.

En fait, il semble que la réaction non en chaîne n'ait lieu que dans des conditions bien précises (en particulier très basse pression).

Il faut aussi noter qu'en plus des réactions en chaîne, d'autres réactions peuvent intervenir : réactions hétérogènes, effets de parois, influence des impuretés, etc. Et nous savons par expérience que la présence de traces d'oxygène, de siloxane ou d'eau peut modifier très sensiblement les cinétiques de réaction. En général, si ces réactions secondaires interviennent, l'énergie trouvée doit être trop faible. Aussi, des quatre valeurs trouvées par cette méthode pour l'énergie de dissociation D (Si-Si) : 49-58-60 et 67 K.cal.mole^{-1} , la dernière doit être la plus proche de la vraie valeur.

III - CONCLUSION

Comme nous venons de le constater, des difficultés expérimentales sérieuses ont surgi dès les premiers travaux, aussi la plupart des premières mesures doivent être rejetées. Mais, ces dernières années, la majorité des problèmes posés ayant été résolus, on peut considérer les valeurs trouvées, en particulier par M.F. LAPPERT et J.B. PEDLEY (15) : E (SiSi) = 68,0 et 69,1 K.cal.mole^{-1} comme très proches de la réalité.

En définitive, on peut attribuer à l'énergie de la liaison SiSi une valeur de l'ordre de 70 K.cal.mole^{-1} dans l'hexaméthyldisilane, bien que ces résultats semblent encore entachés d'une légère incertitude du fait, en particulier, de la valeur litigieuse de $\Delta H^\circ_f\ Si_{(g)}$. De plus, les travaux récents de J.M. GAIDIS , P.R. BRIGGS et T.W. SHANNON (36) ont permi de montrer que cette énergie s'accroissait lorsqu'on remplaçait les groupes méthyles

par des groupes phényles (tableau X) ; cet accroissement va en sens contraire de ce qui a été trouvé dans la série de l'éthane où l'énergie de dissociation décroit de 88 à 12 K.cal.mole^{-1} lorsqu'on passe de l'éthane à l'hexaphényl-éthane.

TABLEAU X

Energie de dissociation D (Si-Si) de divers disilanes (36)

Disilanes	D (Si-Si) K.cal.mole^{-1}	Disilanes	D (Si-Si) K.cal.mole^{-1}
$Me_3SiSiMe_3$	67 ± 2		
$Me_2(Ph)SiSi(Ph)Me_2$	65,3 ± 6	$Me_3Si-Si(Ph)Me_3$	67,1 ± 8
$Me(Ph_2)SiSi(Ph_2)Me$	78,7 ± 20	$Me_3Si-Si(Ph_2)Me$	73,7 ± 15
$Ph_3SiSiPh_3$	90,4 ± 6	$Me_3Si-SiPh_3$	79 6 ± 8

Il en résulte que, contrairement à ce qui avait été trouvé il y a quelques années, l'énergie de la liaison Si-Si dans les hexaalkyl ou phényl disilanes, est du même ordre de grandeur que celle des liaisons SiC(68,5 K.cal.mole^{-1}) (15) ou Si-H (75 K.cal.mole^{-1}) (24) et un peu inférieure à celle des liaisons C-C (82,6 K.cal.mole^{-1}) ou C-H (99,3 K.cal. mole^{-1}) .

En ce qui nous concerne, bien que la seule considération des énergies de liaison ne suffise pas pour interpréter la réactivité, nous verrons, lors de l'étude des disilanes, que peuvent intervenir des réactions parfois compétitives de scission des liaisons Si-C, Si-Si , Si-H ...

PREMIERE PARTIE

-:-

PREPARATION ET ETUDE DE PROPRIETES CHIMIQUES

ET PHYSICOCHIMIQUES D'HEXAALKYL, ARYL-DISILANES

INTRODUCTION

Nous envisagerons dans cette première partie la synthèse et l'étude de propriétés chimiques et physicochimiques d'hexaalkyl et aryl disilanes.

Après avoir décrit les différentes méthodes de préparation des disilanes, nous examinerons plus particulièrement les modes opératoires que nous avons utilisés.

Nous verrons ensuite l'étude infrarouge et Raman de tous ces composés, ce qui nous permettra d'attribuer la structure de certains de ces dérivés lorsqu'un problème d'isomérie de position se pose.

Nous mentionnerons tout d'abord l'action de sels qui met en évidence la scission préférentielle des liaisons Si-Si. Nous verrons que ces réactions permettent d'obtenir facilement des esters siliciés à partir de certains sels d'acides organiques. De plus, nous verrons qu'avec les halogénures d'aluminium, dans certaines conditions, la scission de la liaison Si-Si est accompagnée par la créaction d'une nouvelle liaison Si-C.

Nous étudierons ensuite l'action de ces disilanes, en présence de chlorure d'aluminium, sur des halogénures et des anhydrides d'acides.

Ces réactions s'effectuent avec scission d'une ou plusieurs liaisons Si-C sans rupture de la liaison Si-Si .

Nous avons ainsi obtenu d'une part des cétones et d'autre part des mono ou des polyhalogénodisilanes ou des esters de pentaalkyl ou aryl disilyles.

Nous examinerons enfin les réactions des alcools et des cétones sur ces hexaalkyl ou aryl disilanes en milieu HMPT et en présence de quantités catalytiques d'un métal alcalin, de NaH ou de $NaNH_2$.

Nous verrons qu'une rupture de la liaison Si-Si intervient, entraînant la formation d'une part d'un alcoxy- ou d'un énoxysilane et d'autre part, d'un hydrogénosilane.

Nous constaterons, en ce qui concerne la formation de l'énoxysilane , que selon les conditions opératoires, les rendements ainsi que les pourcentages des différents isomères possibles varient beaucoup ; nous essaierons d'expliquer ces variations en examinant les différents facteurs qui peuvent intervenir dans cette réaction.

CHAPITRE PREMIER

SYNTHESES D'HEXAALKYL , ARYL DISILANES

I - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

A- Synthèse de ROCHOW

Lors de la synthèse directe des méthylchlorosilanes par la méthode de ROCHOW (44) , on recueille dans les fractions lourdes un mélange contenant 30 % de triméthyltrichlorodisilane, $Me_3Cl_3Si_2$, 60 % de diméthyltétrachlorodisilane, $Me_2Cl_4Si_2$, 2 % d'hexachlorodisilane, Cl_6Si_2 et 22 % de méthylchlorotrisilane (45,46,47).

En remplaçant lors de ces réactions le silicium par du ferrosilicium à 200° on peut obtenir l'hexachlorodisilane avec un rendement de 35 % (48) .

Ces divers chlorodisilanes renfermant des liaisons Si-Cl très réactives peuvent servir de produits de départ pour l'obtention d'un grand nombre de disilanes renfermant des liaisons SiOR , $SiNH_2$, SiH ....

B - Synthèses à partir des halogénosilanes

1)- Métaux alcalins

Cette méthode, dérivée de la réaction de WURTZ-FITTIG, est l'une des plus anciennes. Elle permet de préparer très facilement un grand nombre de polysilanes.

Dès 1911, F.S. KIPPING (49) d'une part, W. SCHLENK et

al.* (50) d'autre part, ont étudié, en particulier, la réaction du sodium avec le triphénylchlorosilane en présence de benzène ou de toluène comme solvant.

Cette synthèse fut reprise, par la suite, notamment par H. GILMAN et al. (51) pour préparer des hexaalkyl et hexaaryl-disilanes.

Elle fut ensuite étendue par R.CALAS et C. BIRAN à l'obtention de disilanes dissymétriques (52) en partant d'un mélange de chlorosilanes.

$$R_3SiCl + Ph_3SiCl \xrightarrow[\text{benzène}]{Na} R_3Si\text{-}SiPh_3$$

Cette méthode a été aussi appliquée pour préparer divers polysilanes linéaires (53) (54) .

$$Me_3Si(Me_2Si)_nSiMe_2Cl + Me_3SiCl \xrightarrow{Na} Me_3Si(Me_2Si)_{n+1}SiMe_3$$

Enfin, en utilisant des dichlorosilanes, R_2SiCl_2 , on a pu obtenir des polysilanes cycliques à 5 , 6 et 7 atomes de silicium (55), (56) , (57) .

Dans certains cas, on a remplacé le sodium par le lithium (58) , le potassium, l'amalgame de sodium ou l'alliage sodium/potassium, NaK (59). Avec ces derniers réactifs, on a ainsi préparé des polysilanes linéaires tels que, par exemple, l'octaméthyltrisilane (60) .

$$Me_3Si\text{-}SiMe_2Cl + Me_3SiCl \xrightarrow{Na/K} Me_3Si\text{-}SiMe_2\text{-}SiMe_3$$

Cette méthode a été généralisée à la préparation des polygermanes (61) ainsi qu'à celle des hexaalkyl- et aryl-diétains(méthode de C. KRAUS) (62). récemment on a pu ainsi obtenir des dérivés du type $R_3SiMR'_3$, où M = Ge , Sn et même des germacyclopolysilanes (63) .

---

* En fait ces auteurs espéraient mettre en évidence le radical triphénylsilyle, $Ph_3Si^{\bullet}$ par analogie avec $Ph_3C^{\bullet}$.

2)- Magnésium et métaux alcalino-terreux

Les métaux alcalino-terreux réagissent difficilement sur les chlorosilanes (64) ; par contre, le magnésium peut réagir sur les chlorosilanes renfermant au moins un groupe aryle quand on emploie un solvant polaire tel que THF (65) ou HMPT (66) .

Nous verrons dans la deuxième partie de ce travail quelques applications de cette méthode pour l'obtention de disilanes particuliers

De même, un certain nombre de polymères du type $(SiX_2)_n$ ont pu être obtenus par action de magnésium sur $SiCl_4$ ou $SiBr_4$ (67) (68) .

Notons enfin, que le siliciure de magnésium, peut conduire à un mélange de monosilanes(50 %) et de polysilanes (50 %) par hydrolyse acide (69) ou en présence de bromure d'ammonium dans l'ammoniac liquide à -40°C (70) . Toutefois cette réaction n'a pas reçu d'application pratique.

C - Synthèses à partir de composés renfermant la liaison silicium-métal

1)- Dérivés des métaux alcalins ; $\geq$Si-M

H. GILMAN et al. ont mis au point une méthode permettant de synthétiser des disilanes dissymétriques par réaction de dérivés en $\geq$SiM (M = Li ou K) sur des chlorosilanes (71) .

$$Me_2PhSiLi + Ph_3SiCl \longrightarrow \underset{45\ \%}{Me_2PhSi\text{-}SiPh_3} + \underset{2\ \%}{Ph_3Si\text{-}SiPh_3}$$

Il est aussi possible de synthétiser par cette méthode des disilanes symétriques en faisant réagir le composé en $\geq$SiM sur des alcoxysilanes (72) le triphénylphosphate Ph_3PO_4 (73) le benzène sulfochlorure, $PhSO_2Cl$ (73) ou la diphényl sulfone Ph_2SO_2 (74) ; on a les réactions :

$$Ph_3SiK \xrightarrow{Ph_3SiOEt} Ph_3Si\text{-}SiPh_3$$

$$2Ph_3SiLi + PhSO_2Cl \longrightarrow Ph_3Si\text{-}SiPh_3 + PhSO_2Li + LiCl$$

$$Ph_3SiK \xrightarrow{Ph_2SO_2} Ph_3Si\text{-}SiPh_3 + Ph_4Si$$

En fait, cette méthode qui permet de préparer un certain nombre de disilanes renfermant des groupes phényles est peu pratique à mettre en oeuvre, car les dérivés en $\geqslant SiM$ sont mal aisés à obtenir (rendement faible et oxydation facile) et lesdisilanes formés sont souvent accompagnés de siloxanes et de produits de transposition (75) (76) difficiles à séparer des disilanes attendus.

2)- Dérivés du mercure $\geqslant Si\text{-}Hg\text{-}Si\leqslant$

Contrairement aux dérivés des métaux alcalins, les composés du mercure, du type $\Sigma_3Si\text{-}Hg\text{-}Si\Sigma_3$, sont assez faciles à obtenir (77) (78), et, par décomposition thermique dès 60° en moyenne, ils donnent le disilane symétrique $\Sigma_3Si\text{-}Si\Sigma_3$ avec un rendement de 85 à 90 % .

Cette méthode douce peut être employée pour synthétiser des disilanes d'obtention difficile, voire même impossible, par d'autres voies.

Nous en verrons des applications dans la troisième partie de ce travail.

D - Synthèses à partir d'hydrogénosilanes

Deux réactions de ce type sont connues.

Tout d'abord,par action du lithium sur le triphénylsilane, $HSiPh_3$, H. GILMAN et G.E. DUNN (79) ont obtenu l'hexaphényldisilane, Ph_6Si_2 , avec un rendement de 21 % .

Enfin, récemment, A. HOSOMI et A. SAKURAI (80) ont pu préparer divers disilanes par réaction d'un chlorosilane sur un hydrogénosilane en présence d'halogénure d'alkylmagnésium dans le THF.

$$\geq SiH + \geq SiCl \xrightarrow[THF]{RMgX} \geq Si-Si \leq + MgXCl + RH$$

Cette réaction semble intéressante pour préparer des disilanes dissymétriques,toutefois les rendements sont très variables (de quelques % à 85 %) .

E - Synthèses photochimiques

G. GUNNING et al. (81) ont montré que la photolyse des méthylsilanes, H_3SiMe et H_2SiMe_2 , produisait de l'hydrogène et des disilanes.

Par la suite, G. URRY a pu obtenir le diméthyl-1 , 2 tétrachlorosilane, $MeCl_2Si-SiCl_2Me$ par irradiation U.V. du méthyldichlorosilane, $HMeSiCl_2$, avec un rendement de 70 % (82) ; de même le triméthylsilane $HSiMe_3$ conduit à l'hexaméthyldisilane mais avec un faible rendement (81).

Cette réaction a été appliquée aussi à divers dihydrogénosilanes , H_2SiR_2 qui conduisent encore à des disilanes, mais avec un rendement faible. On obtient surtout des polysilanes supérieurs (trisilanes ....) (82) .

F - Synthèses par réaction d'hydrogénolyse et d'hydrosilanolyse de dérivés siliciés.

La réaction d'hydrogénolyse des tétraalkyl- ou phénylsilanes signalée par B.N. DOLGOV et al. (83) conduit, vers 300° et sous forte pression (100 atm), à des disilanes

$$2RSiR'_3 + H_2 \xrightarrow[300°,\ 100\ atm]{24\text{-}48h} R'_3Si\text{-}SiR'_3 + 2RH$$

R = Et , n-Pr , i-Bu , i-Am , Ph

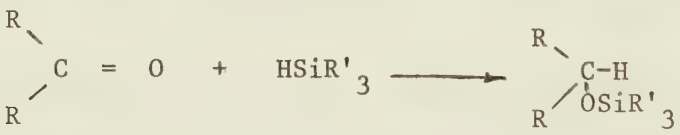
R' = Me , Et , Ph

mais les rendements se révèlent faibles à cause, en particulier, d'une réaction de transposition concurrentielle.

$$2RSiR'_3 \longrightarrow R_2SiR'_2 + SiR'_4$$

Par ailleurs, les réactions d'hydrosilanolyse d'alcoxysilanes n'ont pratiquement pas lieu et n'ont été signalées que dans un cas, lors de l'action de cétones très encombrées sur le triéthylsilane (84).

Tout d'abord, l'hydrogénosilane s'additionne en présence de $ZnCl_2$ à la cétone pour former un alcoxysilane intermédiaire. Celui-ci subit alors une hydrosilanolyse par une nouvelle molécule d'hydrogénosilane et conduit au disilane et à l'alcool :



R = n-Bu , n-amyl , n-octyl ,....

R' = Et , n-Pr

Cette réaction, rare en série siliciée, est par contre classique pour les composés isologues du Si dans la colonne IV_B .

Ainsi l'hydrostannolyse des liaisons Sn-N et Sn-O par les hydrures organiques de l'étain est une réaction bien connue en chimie organostannique ; elle constitue d'ailleurs une méthode générale de formation de la liaison Sn-Sn (85) (86) (87). De même, les réactions d'hydrogermolyse de la liaison Ge-O conduisent à la synthèse de nombreux digermanes (88) .

La difficulté croissante de cette méthode dans l'ordre Sn< Ge <Si peut être due, principalement à une insuffisante disponibilité de la paire d'électrons libres de l'oxygène ou de l'azote lié au silicium par une suite d'une interaction possible $(p \rightarrow d)\pi$ qui serait beaucoup plus importante dans le cas de la liaison Si-O que dans le cas des liaisons Ge-O ou Sn-O (89) . Cet effet, d'ailleurs, a été nettement mis en évidence par J. SATGE et al. (88) lors des tentatives infructueuses d'hydrogermolyse des phénoxygermanes.

G - Synthèses de polysilanes par réaction de redistribution

Ces réactions n'ont lieu qu'avec des perchloropolysilanes en présence d'amine (90) (91) (92) par exemple :

$$5Si_2Cl_6 \xrightarrow{NMe_3} Si_6Cl_{14} + 4SiCl_4$$

$$3Si_3Cl_8 \xrightarrow{NMe_3} Si_5Cl_{12} + 2Si_2Cl_6$$

En général, ces réactions donnent des mélanges à partir desquels il est difficile d'obtenir, ensuite, des dérivés polysiliciés purs.

H - Réactions de pyrolyse

La pyrolyse du silane , SiH_4 (93) ou de tétraalkylsilanes

(94) conduit à des mélanges de polysilanes. De même le disilane Si_2H_6 donne un mélange de mono et polysilanes (31) (32) (41) . Comme dans le cas précédent, il est très difficile de séparer les différents polysilanes formés.

I - Synthèse de polysilanes par action de décharges électriques sur des halogénosilanes du type $\rangle SiHX$

Cette méthode a été utilisée, récemment, avec succès pour convertir des monosilanes en polysilanes. On a pu ainsi (95) (96) transformer de faibles quantités de chloro et bromo-silanes du type H_2SiX_2 en un mélange de disilanes ($HX_2Si-SiX_2H$ et $H_2XSi-SiXH_2$) . Cette réaction a pu être étendue par la suite à des fluorosilanes (H_3SiF et H_2SiF_2) (97) .

II - SYNTHESES DES HEXAALKYL- ET ARYL-DISILANES REALISEES AU COURS DE CE TRAVAIL

Parmi toutes les méthodes que nous venons de décrire, deux nous ont servi pour synthétiser les disilanes de base à partir desquels nous avons pu obtenir toute une série d'alkyl- et aryl-disilanes (voir partie expér. p.) .

Tout d'abord, nous avons utilisé les disilanes chlorés ($Me_3Si_2Cl_3$ et $Me_2Si_2Cl_4$, $Me_nSi_3Cl_{8-n}$) obtenus comme sous-produits dans la méthode de ROCHOW.

Par voie magnésienne ces polychloro di-ou trisilanes nous ont amenés aux alkyl ou aryl polysilanes correspondants (méthode A). Exemples :

$$Me_nSi_2Cl_{6-n} \xrightarrow[MeMgX]{\text{éther}} Me_3Si-SiMe_3$$

$$Me_nSi_3Cl_{8-n} \xrightarrow[MeMgX]{\text{éther}} Me_3Si-SiMe_2-SiMe_3$$

$$Me_3Si_2Cl_3 + Me_2Si_2Cl_4 \xrightarrow[RMgX]{\text{éther}} Me_3Si_2R_3 + Me_2Si_2R_4$$

Lors de ce dernier type de réaction, comme nous n'avions pas pu séparer, par distillation, le triméthyltrichlorodisilane ($Me_3Si_2Cl_3$) du diméthyltétrachlorodisilane ($Me_2Si_2Cl_4$) nous avons fait réagir l'organomagnésien mixte sur le mélange des deux composés. Après réaction, nous avons obtenu deux alkyldisilanes différents, séparables facilement par distillation.

Nous avons aussi utilisé comme méthode de synthèse, l'action des métaux (Na ou parfois Mg) sur les chlorosilanes dans le benzène ou le toluène (méthode B) .

Ainsi avons-nous synthétisé des disilanes symétriques, comme $Ph_3Si\text{-}SiPh_3$ par exemple, ou dissymétriques, tel $Me_3Si\text{-}SiPh_3$:

$$2Ph_3SiCl + 2Na \xrightarrow[\text{reflux}]{\text{toluène}} Ph_3Si\text{-}SiPh_3 + 2NaCl$$

Rendement = 70 %

$$Me_3SiCl + Ph_3SiCl + 2Na \xrightarrow[\text{reflux}]{\text{toluène}} Me_3Si\text{-}SiPh_3 + 2NaCl$$

Rendement = 85 %

Enfin, nous avons utilisé une troisième méthode pour préparer des composés du type $R_3Si\text{-}SiR_2\Sigma$ ou du type $R_2\Sigma Si\text{-}Si\Sigma R_2$ (Σ = alkyl ou aryl).

Nous avons mis au point au laboratoire deux procédés que nous verrons par la suite, qui nous permettent d'obtenir avec une grande pureté, des pentaalkylmonochlorosilanes, $R_3Si\text{-}SiR_2Cl$ et des tétraalkyl-1,1,2,2 dichlorodisilanes, $R_2ClSi\text{-}SiClR_2$.

A partir de ces chlorodisilanes, par voie magnésienne, (méthode C) nous obtenons des alkyl , aryldisilanes comme par exemple :

$$Me_2ClSi\text{-}SiClMe_2 + 2PhMgX \xrightarrow{\text{éther}} Me_2PhSi\text{-}SiPhMe_2 + 2MgXCl$$

L'ensemble des disilanes ainsi synthétisés et dont quelques uns étaient inconnus jusqu'ici, se trouve rassemblé dans le tableau XII .

III - CONCLUSION

S'il existe un grand nombre de méthodes de synthèse des disilanes, beaucoup d'entre elles sont soit d'application trop restreinte, soit difficiles à mettre en oeuvre.

Aussi, pour notre part, n'avons-nous employé que trois méthodes.

Tout d'abord à partir de chlorodisilanes, qui avaient été obtenus lors de la synthèse industrielle de silanes par la méthode de ROCHOW, nous avons préparé par voie magnésienne un certain nombre d'alkyl, aryldisilanes.

Nous avons aussi utilisé l'action des métaux (Na ou Mg) sur des chlorosilanes et enfin, à partir de pentaalkylchlorodisilane $R_3Si\text{-}SiR_2Cl$ et des tétraalkyl-1,1,2,2, dichlorodisilanes, $R_2ClSi\text{-}SiClR_2$ nous avons obtenu, toujours par voie magnésienne, un certain nombre de nouveaux composés.

Cependant, il restait à élucider la structure exacte des dérivés obtenus à partir du mélange industriel des chlorodisilanes.

On ne connaissait en effet que la formule brute des deux chlorodisilanes $Me_3Si_2Cl_3$ et $Me_2Si_2Cl_4$. Aussi, nous avons tenté d'élucider ce problème en étudiant par voies physicochimiques et chimiques, les alkyl,aryldisilanes obtenus à partir de ces composés.

TABLEAU XII

Synthèse d'hexaalkyl- et aryl-polysilanes

N°	Produits siliciés de départ	Méthode	Polysilane	Rdt %
1	$Me_3Si_2Cl_3$ + $Me_2Si_2Cl_4$	A	$Me_3Si\text{-}SiMe_3$	72
2	$Me_3Si_2Cl_3$ + $Me_2Si_2Cl_4$	A	$Me_2EtSi\text{-}SiEt_2Me$*	75
3	$Me_3Si_2Cl_3$ + $Me_2Si_2Cl_4$	A	$MeEt_2Si\text{-}SiEt_2Me$*	74
4	Et_3SiCl	B	$Et_3Si\text{-}SiEt_3$	80
5	$Me_3Si\text{-}SiClMe_2$	C	$Me_3Si\text{-}SiPhMe_2$	85
6	$Me_3Si\text{-}SiClMe_2$	C	$Me_3Si\text{-}Si(m\text{-}MeC_6H_4)Me_2$	70
7	$Me_3Si\text{-}SiClMe_2$	C	$Me_3Si\text{-}Si(p\text{-}MeC_6H_4)Me_2$	70
8	$Me_3Si\text{-}SiClMe_2$	C	$Me_3Si\text{-}Si(m\text{-}MeOC_6H_4)Me_2$	69
9	$Me_3Si\text{-}SiClMe_2$	C	$Me_3Si\text{-}Si(p\text{-}MeOC_6H_4)Me_2$	68
10	$Me_3Si\text{-}SiClMe_2$	C	$Me_3Si\text{-}Si(p\text{-}CF_3C_6H_4)Me_2$	55
11	$Me_2ClSi\text{-}SiClMe_2$	C	$Me_2PhSi\text{-}SiPhMe_2$	50
12	Me_3SiCl + Ph_3SiCl	B	$Me_3Si\text{-}SiPh_3$	85
13	$Me_3Si_2Cl_3$ + $Me_2Si_2Cl_4$	A	$Me_2Ph_2Si\text{-}SiPh_2Me$*	55
14	$Me_2PhSiCl$ + Ph_3SiCl	B	$Me_2PhSi\text{-}SiPh_3$	69
15	Ph_3SiCl	B	$Ph_3Si\text{-}SiPh_3$	70
16	Ph_3SiCl + $Ph_2(C_6H_4CH_2)SiCl$	B	$Ph_3Si\text{-}Si(CH_2C_6H_4)Ph_2$	65
17	$(p\text{-}MeC_6H_4)_3SiCl$	B	$(p\text{-}MeC_6H_4)_3Si\text{-}Si(p\text{-}MeC_6H_4)_3$	70
18	$Me_nSi_3Cl_{8-n}$	A	$Me_3Si\text{-}SiMe_2\text{-}SiMe_3$	55

* La formule développée de ces disilanes sera justifiée par la suite.

CHAPITRE II

ETUDE INFRAROUGE ET RAMAN D'HEXAALKYL- ET PHENYL-DISILANES

Pour résoudre les problèmes de structure mentionnés à la fin du chapitre précédent, nous avons été amenés à développer une étude détaillée des spectres infrarouges et Raman d'une vingtaine de disilanes que l'on peut classer en deux catégories principales :

les hexaalkyldisilanes : dépliant n° I
les disilanes renfermant un ou plusieurs groupes Ph : dépliant n° II
(voir en fin de thèse)

Ce travail fait intervenir, à diverses reprises, les résultats de H. KRIEGSMANN (98), (99) ainsi que ceux obtenus au laboratoire pour d'autres composés organosiliciés (100, 101, 102).

I - HEXAALKYLDISILANES (dépliant n° I)

A - Hexaméthyldisilane, $Me_3Si-SiMe_3$, 1

L'étude des vibrations caractéristiques du groupe Me_3Si- a fait l'objet de différents travaux (98), (99), (100), (101) et les interprétations proposées par les auteurs sont, en général, concordantes.

Le grand nombre de bandes observées dans la région de 1400 cm^{-1} montre que les vibrations de déformation des groupements CH_3 sont couplées. Il semble cependant que l'on puisse attribuer les bandes à 1441 et 1413 cm^{-1} aux déformations $\delta_a(CH_3)_{Si}$ et $\delta'_s\ (CH_3)_{Si}$ tandis que la déformation symétrique $\delta_s(CH_3)_{Si}$ provoque l'absorption intense située à 1244 cm^{-1}.

Nous attribuons les bandes situées dans la région de 800 cm^{-1} aux vibrations de balancement, ou "rocking", du groupe Me_3Si alors que les absorptions à 689 et 578 cm^{-1} correspondent respectivement à $\nu_a(Si-C_3) + \nu'_s(Si-C_3)$ et $\nu_s(Si-C_3)$.

Le vibrateur Si-Si ne donne lieu à aucune bande d'absorption infrarouge dans la région de 400 cm^{-1}, le dérivé présentant un centre de symétrie.

Par contre on observe en Raman une bande à 404 cm^{-1}, fortement polarisée qui semble pouvoir être attribuée à ν(Si-Si).

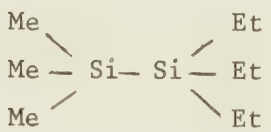
B - Hexaéthyldisilane, $Et_3Si\text{-}SiEt_3$, 2

Par comparaison avec d'autres travaux, (101), (103) sur les dérivés comportant des groupes éthyles liés à l'atome de silicium, on peut reconnaître facilement dans le spectre de ce composé les bandes d'absorption dues aux groupes C_2H_5 : 1462, 1457, 1415, 1376, 1233, 1017, 1002 et 959 cm^{-1} dont les attributions, lorsqu'elles ont pu être établies, sont mentionnées dans le dépliant n° I.

Ainsi avons-nous pu attribuer la majorité des bandes mais nous n'avons pas pu situer celle due à la vibration ν(Si-Si) ; en Raman on ne trouve pas en effet de raie aux environs de 400 cm^{-1} mais seulement deux bandes à 458 et 375 cm^{-1} non identifiées.

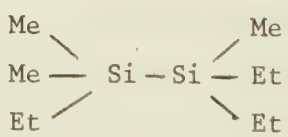
C - Triméthyltriéthyldisilane, $Me_3Si_2Et_3$, 3
et Diméthyltétraethyldisilane, $Me_2Si_2Et_4$, 4

A chacun de ces hexaalkyldisilanes, obtenus à partir du mélange de chlorodisilanes industriels, peuvent correspondre deux isomères de position :

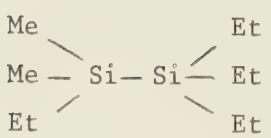


3a

ou

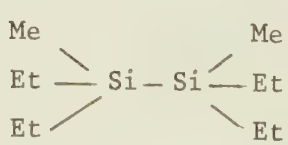


3b



4a

ou



4b

La spectrographie IR va nous permettre de préciser la structure des dérivés isolés.

En effet il est possible, par spectrographie infrarouge, de distinguer un groupe $MeSi\equiv$ des groupes Me_3Si- et $Me_2Si=$ (tableau XIII) ainsi qu'un groupe Et_3Si- d'une part des groupes $Et_2Si=$ et $EtSi\equiv$ d'autre part (bande à 969 ± 4 cm^{-1} pour Et_3Si- absente pour les deux autres systèmes).

TABLEAU XIII

ATTRIBUTIONS PROPOSEES POUR CERTAINES BANDES D'ABSORPTION DE COMPOSES COMPORTANT DES GROUPES METHYLES LIES AU SILICIUM

vibrations \ groupes	Me_3Si- (99) (102)(104)	$Me_2Si=$ (100)(101)	$MeSi\equiv$ (99)
$r(CH_3)Si$	841 ± 4 TF	846 ± 6 F	796 ± 10 mF
	754 ± 2 F	793 ± 8 F	763 ± 3 TF
$\nu_a(Si-C_3) + \nu_s'(Si-C_3)$	716 ± 9 m		
	688 ± 4 m		
$\nu_s(Si-C_3)$	617 ± 5 f		

Dans le cas de $MeSi\equiv$, on attend d'après H. KRIEGSMANN (99) et d'autres auteurs (100)(102)(104) deux vibrations de rocking de CH_3, $r(CH_3)Si$ absorbant entre 760 et 805 cm^{-1} et aucune entre 950 et 810 cm^{-1}.

Par contre dans les cas de Me_3Si- et $Me_2Si=$, on aurait des vibrations $r(CH_3)_{Si}$ absorbant entre 800-900 cm^{-1} comme le montre le tableau XIII (ainsi que les spectres des composés 5, 6, 7 et 8, dépliant I), et aucune à 763 ± 3 cm^{-1}.

Toutefois, il est difficile de différencier les groupes Me_3Si- et $Me_2Si=$.

1) - Dans le cas du triméthyltriéthyldisilane, $Me_3Si_2Et_3$, 3, le spectre infrarouge présente, en particulier, (dépliant I) deux bandes à 787 et 760 cm^{-1} que nous attribuons à des vibrations ($r(CH_3)_{Si}$ de $MeSi\equiv$). On note, aussi, trois bandes à 835, 817 et 773 cm^{-1}. Les absorptions à 835 et 817 ont des fréquences qui correspondent à des bandes que nous venons d'attribuer à des vibrations de rocking de CH_3 dans l'hexaméthyldisilane. Cependant on ne peut pas affirmer que l'on ait affaire à un groupe Me_3Si- puisque $Me_2Si=$ absorbe dans la même région. Pour lever l'ambiguité, nous remarquerons que le système Et_3 Si- présente une absorption caractéristique à 969 ± 4 cm^{-1} (composés 2, 9, 10) qui n'existe pas dans les spectres des dérivés renfermant des systèmes en $Et_2Si=$ ou $EtSi\equiv$.

L'absence de bande dans cette région pour le composé 3 permet de conclure que la structure ne renferme pas de groupe Et_3Si-.

Finalement, seule la structure 3b, $Me_2EtSi-SiEt_2Me$ est compatible avec les données spectrales.

2) - Quant au diméthyltétraéthyldisilane, $Me_2Si_2Et_4$, 4, la comparaison de son spectre avec ceux de l'hexaéthyldisiloxane, $Et_3SiOSiEt_3$, 9, et de l'hexaéthyldisilane, $Et_3Si-SiEt_3$, 2, montre que les trois spectres sont assez voisins à l'exception de la bande à 969 cm^{-1}, observée uniquement dans les spectres des composés 2 et 9, et de trois fortes absorptions (1243-787-766 cm^{-1}) qui n'apparaissent que dans le spectre du disilane 4.

La première de ces trois absorptions (1243 cm^{-1}) est une bande caractéristique (101) d'une vibration de déformation symétrique ($\delta_s(CH_3)Si$ de groupes méthylés liés à un atome de silicium.

Les deux autres absorptions (787 et 766 cm^{-1}) correspondraient à des rocking des groupes méthylés liés au silicium (101).

Comme nous n'observons aucune absorption entre 787 et 943 cm^{-1} nous en conclurons qu'un seul groupe méthyle est lié à chaque atome de silicium puisque nous n'avons que le système $MeSi\equiv$. Le composé étudié a donc la structure 4b $MeEt_2Si-SiEt_2Me$.

II - DISILANES RENFERMANT UN OU PLUSIEURS GROUPES PHENYLES (dépliant II)

Comme nous l'avons fait dans le cas des hexaalkyldisilanes, nous

avons comparé ici les spectres des divers phényldisilanes envisagés à ceux d'autres dérivés siliciés faisant intervenir les mêmes types de substituants carbonés. Dans le dépliant II sont mentionnés les différentes données spectrales relatives à tous ces composés ainsi que les attributions qui ont pu être établies.

Comme la plupart des vibrations fondamentales du noyau benzénique sont peu modifiées quand on passe de C_6H_5C à C_6H_5Si , bien des attributions spectrales du toluène peuvent être utilisées.

Les notations adoptées sont celles de WILSON (105) que nous avons reportées dans le tableau XIV.

Rappelons que les deux vibrations du noyau ν_1, et ν_{6a} peuvent être couplées avec les vibrations de valence $\nu(C_6H_5Si\equiv)$ (101). De plus, quand un seul groupe phényle est lié à un atome de silicium, on attend trois vibrations distinctes ν_e, ν_d et ν_c (106) tandis que si deux ou trois groupes phényles sont fixés sur le même atome de silicium, on prévoit quatre ou cinq vibrations (101) (tableau XV).

Nous diviserons notre étude en nous référant aux différentes vibrations de groupes qui peuvent intervenir.

A - Vibrations du noyau benzénique

Par analogie avec des travaux antérieurs, (98), (101), nous avons pu faire les attributions suivantes :

pour les trois phényldisilanes 13, 14, 15 nous attribuons les suites de bandes à 1586 ± 1 cm^{-1} et 1563 ± 2 cm^{-1} respectivement à ν_{8a} et ν_{8b}.

pour tous les dérivés (11 à 15), les bandes à 1484 ± 1 cm^{-1} et 1427 ± 1 cm^{-1} correspondent à ν_{19a} et ν_{19b} respectivement.

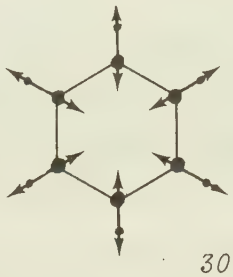
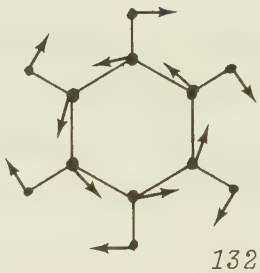
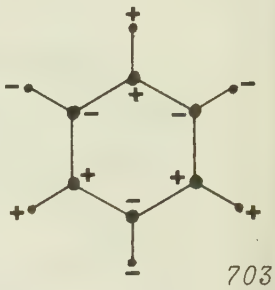
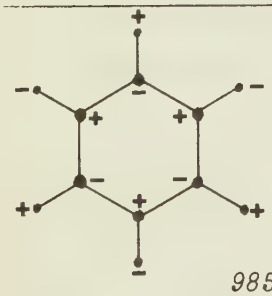
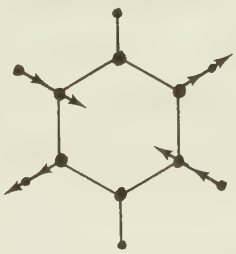
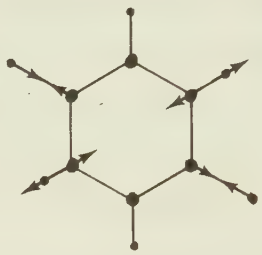
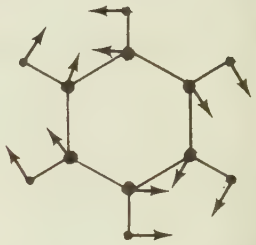
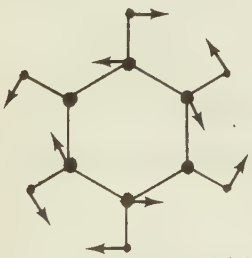
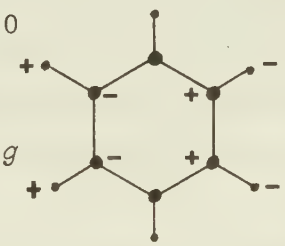
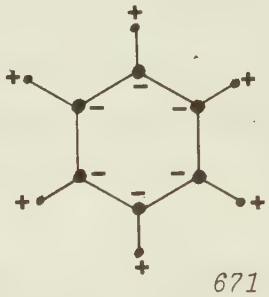
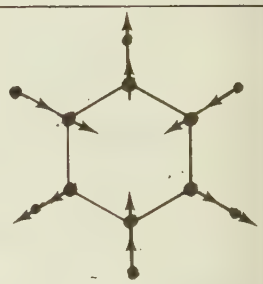
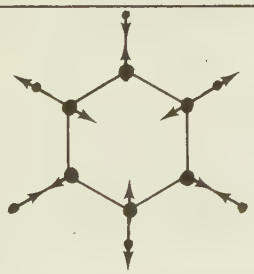
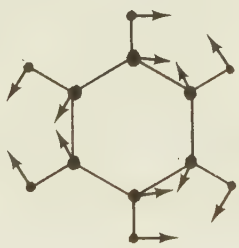
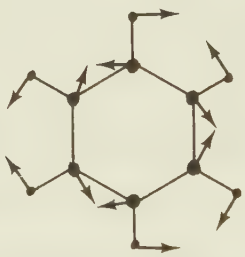
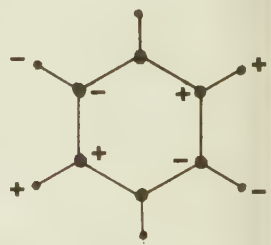
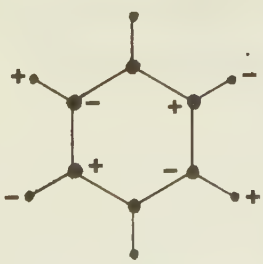
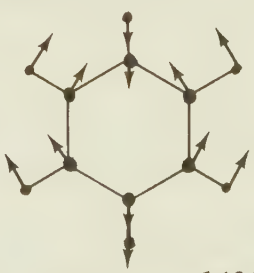
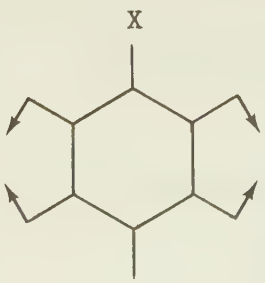
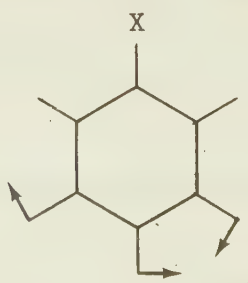
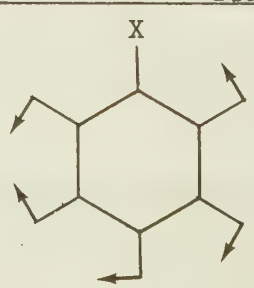
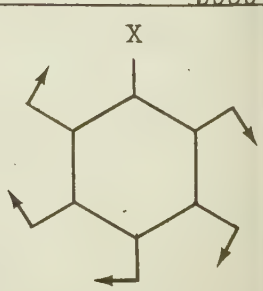
La suite à 1328 ± 3 cm^{-1} est attribuable à la vibration ν_{14}, celle à 1188 ± 1 cm^{-1} à ν_{9a}, et celle à 1302 ± 6 cm^{-1} pourrait être due à la vibration ν_3.

Nous plaçons ν_{18a} à 1027 ± 1 cm^{-1}, ν_{12} à 996 ± 3 cm^{-1} et ν_4 à 697 ± 2 cm^{-1}.

La vibration ν_{11} a une position assez variable en fréquence

T A B L E A U XIV

MODES NORMAUX DE VIBRATION DE LA MOLECULE DE BENZENE MONOSUBSTITUE (105)

ν_1 A_{1g} νCC 992	ν_2 A_{1g}  νCH 3062	ν_3 A_{2g}  βCH 1326	ν_4 B_{2g}  γCC 703
ν_5 B_{2g}  γCH 985	ν_6 E_{2g}  βCC 606	ν_7 E_{2g}  νCH 3047	ν_8 E_{2g}  νCC 1585
ν_9 E_{2g}  βCH 1176	ν_{10} E_{1g}  γCH 850	ν_{11} A_{2u}  γCH 671	ν_{12} B_{1u}  βCC 1010
ν_{13} B_{1u}  νCH 3060	ν_{14} B_{2u}  νCC	ν_{15} B_{2u}  βCH 1110	ν_{16} E_{2u}  γCC 405
ν_{17} E_{2u}  γCH 970	ν_{18} E_{1u} βCH 1037	ν_{19} E_{1u}  νCC 1480	ν_{20} E_{1u} νCH 3080
ν_a 	ν_c  355	ν_d  740	ν_e 

(738 ± 16 cm^{-1}) ; de plus, elle se superpose souvent à une vibration $\nu_a(Si-C_3)$ ou à un rocking de CH_3 attendu dans cette région ; enfin la vibration ν_{6b}, couplée avec la vibration $\nu(\equiv SiPh)$, absorbe aussi dans ce même domaine, ce qui rend difficile l'attribution des bandes observées dans ce secteur.

B - Vibrations couplées

Deux de ces vibrations donnent toujours lieu à de très fortes bandes vers 1100 cm^{-1} et 720 cm^{-1} d'intensité analogue à celle de la vibration ν_4 (697 cm^{-1}) ce qui permet de les identifier plus aisément.

Par analogie avec les spectres des autres phénylsilanes 16, 17, 18, 19, nous attribuons la suite de bandes intenses à 1103 ± 3 cm^{-1} à la vibration couplée ν_c (tableaux XIV et XV).

De plus, on note, pour tous les dérivés étudiés une bande d'absorption vers 350 cm^{-1} à laquelle correspond une raie Raman. Comme elle paraît conserver une position relativement fixe, nous l'attribuons, en accord avec L.A. HARRAH et al. (107) à la vibration couplée ν_c. (tableau XIV).

Les autres vibrations couplées vont nous permettre de déterminer ou de confirmer la structure de certains disilanes.

1) - Pentaméthylphényldisilane $Me_3Si-SiPhMe_2$, 11
(tableau XV)

Il n'y a pas d'ambiguité en ce qui concerne la structure de ce dérivé : un seul groupe phényle lié à un atome de silicium, donc une seule bande à 1104 cm^{-1} (ν_e) et une seule à 727 cm^{-1} (ν_d).

2) - Triméthyltriphényldisilane $Me_3Si_2Ph_3$, 13
(tableau XIV)

D'après son mode de préparation, ce composé existe sous la forme dissymétrique :

$$Me_3Si-SiPh_3$$

Or la théorie prévoit et l'expérience prouve que lorsque trois groupes phényles sont liés à un atome de silicium il apparaît pour ν_e deux

TABLEAU XV

Fréquences infrarouges ou raman attribuées aux vibrations couplées d'une série de phényldisilanes

Composés		νe_I	νe_{II}	νd_I	νd_{II}	νc	Nombre de vibrations couplées prévu
$(CH_3)_2Si(C_6H_5)—Si(CH_3)_3$	11	1104		727		353	3
$(CH_3)_2Si(C_6H_5)—Si(C_6H_5)(CH_3)_2$	12	1106		728		353	3
$(C_6H_5)_2Si(CH_3)—Si(C_6H_5)_2(CH_3)$	14	1105		735	715	353	4
$(C_6H_5)_3Si—Si(CH_3)_3$	13	1102	1115	736	742	357	5
$(C_6H_5)_3Si—Si(C_6H_5)_3$	15	1101	1115	736	743	352	

bandes, au lieu d'une, ν_{e_I} et $\nu_{e_{II}}$ dans la région 1100-1120 cm^{-1}.

Nous observons bien pour le disilane 13 deux bandes siliciées à 1102 et 1115 cm^{-1}.

Par analogie avec les attributions faites par d'autres auteurs (98, 101) nous attribuons les bandes à 736 et 742 ± 1 cm^{-1} aux deux autres vibrations couplées ν_d.

3) - Hexaphényldisilane $Ph_3Si\text{-}SiPh_3$, 15 (tableau XV)

Comme dans le cas précédent, nous trouvons la bande à 1115 cm^{-1} caractéristique d'un atome de silicium porteur de trois groupes Ph. De même nous plaçons les vibrations ν_{d_I} et $\nu_{d_{II}}$ respectivement à 736 et 743 cm^{-1}.

4) - Diméthyltétraphényldisilane $Me_2Si_2Ph_4$, 14 (tableau XV)

Comme dans le cas du diméthyltétraéthyldisilane $MeEt_2Si\text{-}SiEt_2Me$, ce composé peut exister sous la forme de deux isomères ; nous allons essayer de préciser sa structure.

Dans le spectre de ce composé apparaît une bande forte à 1105 cm^{-1} et aucune absorption vers 1115 cm^{-1} ce qui laisse supposer que ce composé ne comporte pas de groupe Ph_3Si-.

Sa formule serait donc symétrique :

$$\begin{array}{cc} Ph_2Si\text{-}SiPh_2 \\ | \quad | \\ Me \quad Me \end{array}$$

ce que nous vérifions en examinant les autres vibrations couplées.

On observe deux très fortes bandes à 735 et 715 cm^{-1}, la première est attribuée à la vibration couplée ν_d comme dans le cas de 13 et 15.

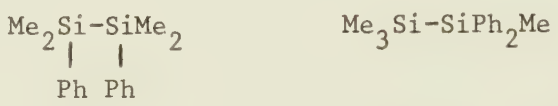
La seconde est également une vibration couplée ; elle caractérise un groupe $MePh_2Si$- d'après M. HORAK (104) qui l'observe dans le diméthyl-1,2 tétraphénylsiloxane, $MePh_2SiOSiPh_2Me$.

Enfin, comme dans le cas du diméthyl-1,2 tétraéthyldisilane, on note sur les spectres du disilane 14 les bandes caractéristiques d'un seul

groupe méthyle lié au silicium (787 et 762 cm^{-1}) et on n'observe aucune absorption entre 800 et 900 cm^{-1} ce qui confirme la structure symétrique.

5) - Tétraméthyldiphényldisilane , $Me_4Si_2Ph_2$, 12

Comme pour le disilane 14 celui-ci peut se présenter sous deux formes isomères.



12a

12b

Le spectre de ce composé présente des analogies avec celui du dérivé 11 ; on constate en effet dans les deux cas une seule bande à 1105 ± 1 cm^{-1} ainsi qu'à 727 ± 1 cm^{-1} correspondant à ν_e et ν_d. De cette analogie on peut en déduire que le disilane 12 à la structure symétrique 12a.

C - Conclusion

Cette étude nous a permis d'étendre au cas des disilanes les attributions proposées pour un grand nombre de bandes caractéristiques de différents groupes de silanes, siloxanes et silazanes.

Nous avons pu ainsi mettre en évidence les systèmes :

$\equiv SiMe$, $=SiMe_2$, $-SiMe_3$, $\equiv SiEt$, $=SiEt_2$, $-SiEt_3$, $\equiv SiPh$, $=SiPh_2$, $-SiPh_3$

Par ailleurs, dans quelques cas nous sommes parvenu à identifier la bande due à la vibration ν(Si-Si).

Ces attributions nous ont ensuite permis de déterminer la structure des composés pouvant posséder plusieurs isomères ;ces conclusions ont pu être confirmées par voie chimique comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

ETUDES DE QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES

D'HEXAALKYL- ET ARYL-DISILANES

Toutes les réactions que nous allons étudier dans ce chapitre font intervenir la rupture préférentielle soit d'une liaison Si-Si, soit d'une liaison Si-C selon les types de réactifs.

Ainsi, nous verrons qu'avec les sels, la liaison Si-Si est scindée, par contre, elle s'est révélée remarquablement stable avec les chlorures et anhydrides d'acides en présence de chlorure d'aluminium ; dans ces conditions, nous avons observé uniquement une scission de la liaison Si-C.

Nous verrons ensuite qu'en présence de HMPT comme solvant, les alcools et les cétones réagissent, en présence de quantités catalytiques de sodium, sur les disilanes pour donner, par scission de la liaison Si-Si, un hydrogénosilane et respectivement un alcoxy- ou un énoxysilane.

I - ACTION DE SELS

(voir Partie Expérimentale p. 123)

La réaction des disilanes avec les sels a été mentionnée pour la première fois par K. SHIINA et M. KUMADA qui réduisirent le tétrachlorure d'étain par l'hexaméthyldisilane (108) .

Par la suite, R. CALAS, E. FRAINNET et Y. DENTONE (109) ont développé cette réaction en réduisant des réactifs variés (sels ou oxydes métalliques, composés organiques tels que le NBS) par divers disilanes de formules :

$$\Sigma_3Si\text{-}Si\Sigma'_3 \quad (\ \Sigma = \Sigma' = Me\ ,\ Ph\ ;\ \Sigma = Me\ ,\ \Sigma' = Ph\ )$$

$$Me\Sigma_2Si\text{-}Si\ \Sigma\ _2Me \quad (\ \Sigma = Et\ ,\ OMe\ ,\ OEt\ )$$

Au cours de ces réactions les tétraalcoxydisilanes $Me_2(RO)_4Si_2$ se révélaient beaucoup plus réducteurs que les autres disilanes. Ainsi, par exemple dans le cas d'un sel métallique tel que $CuCl_2$, il était noté qu'ils entraînaient une réduction rapide et totale du composé métallique jusqu'à l'état de cuivre, alors que l'hexaméthyldisilane, Me_6Si_2 , ou le diméthyltétraéthyldisilane, $Me_2Et_4Si_2$, n'entraînaient la réduction de ce sel qu'à l'état de chlorure cuivreux.

La réaction de scission de la liaison Si-Si par les halogénures métalliques pouvait présenter du point de vue chimique un double intérêt : soit l'obtention de chlorosilanes d'accès difficile par d'autres voies, tels que les méthyldialcoxychlorosilanes, $Me(OR)_2SiCl$, soit l'établissement de la structure du disilane initial par la considération de la nature des chlorosilanes formés.

Ainsi par exemple, pour le diméthyltétraéthoxydisilane $Me_2(EtO)_4Si_2$ obtenu à partir des chlorodisilanes industriels, la réaction ayant donné lieu à la formation d'un seul chlorosilane, le méthyldiétoxychlorosilane (Rdt.: 81 %) $Me(EtO)_2SiCl$, il s'en déduisait que le disilane de départ était le dérivé symétrique $Me(EtO)_2Si\text{-}Si(EtO)_2Me$:

$$Me(EtO)_2Si\text{-}Si(EtO)_2Me + CuCl_2 \longrightarrow 2Me(EtO)_2SiCl + Cu$$

A - Action du chlorure cuivrique ; détermination de la formule développée de certains disilanes

Les réactions de scission précédentes avaient souvent été réalisées en présence d'oxyde de bis(éthoxy-2 éthyle) , $\left[EtO(CH_2)_2\right]_2O$, comme solvant.

Les rendements en dérivés chlorosiliciés s'étant révélés assez variables, nous avons repris une partie de ce travail en choisissant d'autres conditions en vue d'améliorer les rendements.

Nous avons tout d'abord constaté que le remplacement du solvant précédent par des solvants plus polaires tels que le THF , le DMSO ou le HMPT ne donnait pas de résultats satisfaisants.

Dans ces conditions, en effet, la plupart des sels se complexent avec le solvant et leur réduction n'intervient plus. Ce résultat est à rapprocher de celui trouvé par R.N. HASZELDINE et al. (110) lors de l'action des halogénures métalliques sur les hydrogénosilanes.

Par contre, nous avons observé, qu'en opérant en l'absence de solvant, il était possible d'obtenir ces réductions avec des rendements supérieurs à ceux qui avaient été atteints en utilisant l'oxyde de bis (éthoxy-2 éthyle) (tableau XVI) .

Il convient toutefois de souligner que ces réactions sont très sensibles, du point de vue de la vitesse et du rendement, à la présence d'impuretés dans le disilane (traces de siloxane) ou dans le sel (traces d'eau).

La réduction du chlorure cuivrique donnant des chlorosilanes avec des rendements élevés, nous avons employé cette réaction pour déterminer et doser les différents isomères des disilanes dont nous ne connaissions pas la structure exacte du fait de leur mode d'obtention (111).

Nous avons vu en effet, que certains de ces composés étaient préparés à partir du mélange de chlorodisilanes industriels

TABLEAU XVI

Comparaison des résultats obtenus avec et sans solvant lors de l'action de $CuCl_2$ sur divers disilanes de structures connues.

$$\Sigma_3Si\text{-}Si\Sigma_2\Sigma' + 2CuCl_2 \longrightarrow \Sigma_3SiCl + \Sigma_2\Sigma'SiCl + Cu_2Cl_2$$

($\Sigma \neq$ ou $\equiv\Sigma'$)

Essai N°	Disilane	Composés siliciés obtenus	Rendements %	
			sans solvant	avec solvant (109)
1	$Me_3Si\text{-}SiMe_3$	Me_3SiCl	92	86
2	$Et_3Si\text{-}SiEt_3$	Et_3SiCl	89	60
3	$Me_3Si\text{-}SiPhMe_2$	Me_3SiCl	87	58
		$Me_2PhSiCl$	85	53
4	$Me_3Si\text{-}Si(p\text{-}MeC_6H_4)Me_2$	Me_3SiCl	88	55
		$Me_2(p\text{-}MeC_6H_4)SiCl$	85	49
5	$Me_3Si\text{-}SiPh_3$	Me_3SiCl	87	45
		Ph_3SiCl	84	40

contenant principalement deux chlorodisilanes de formule brute $Me_3Si_2Cl_3$ et $Me_2Si_2Cl_4$.

L'action du chlorure cuivrique sur les dérivés alkylés issus de ces chlorodisilanes pouvait permettre d'élucider (cas de $Me_3Si_2Cl_3$) ou de vérifier (cas de $Me_2Si_2Cl_4$) leur structure puisque nous avions uniquement une scission de la liaison Si-Si avec obtention de chlorosilanes facilement identifiables.

Toutefois, on pouvait craindre que cette réaction ne soit accompagnée d'isomérisation. En effet, au cours de la rupture de liaisons Si-Si de chloropolysilanes (112) , on a mis en évidence des migrations de radicaux d'un atome de silicium sur un autre. Mais il faut préciser que cela a lieu à haute température (250°C) et en présence d'un catalyseur ($ZnCl_2$) ce qui est très différent de nos conditions expérimentales. Il semble peu probable qu'une telle isomérisation puisse se produire dans notre cas, aussi avons-nous utilisé cette réaction pour établir (tableau XVII) la formule développée de certains disilanes ; les conclusions obtenues sont en accord avec les données I.R.vues précédemment.

D'après ces résultats, nous voyons que les disilanes étudiés n'existent que sous la forme la plus symétrique. Seul, le diméthyltétraéthyldisilane (essai 3) serait un mélange de deux isomères, mais le dérivé dissymétrique est en proportion très faible (2 %) .

B - Scission de disilanes par divers sels excepté AlX_3

Par ailleurs, nous avons essayé d'étendre cette réaction à divers types de sels.

Nous avons, tout d'abord, envisagé le cas des sels minéraux. Nous avons pu ainsi réduire tout une série d'halogénures de Cu , Fe , Co ou Ni par divers disilanes (tableau XVIII) .

TABLEAU XVII

Action du chlorure cuivrique sur divers disilanes de formule développée inconnue

Essai N°	Disilane	Chlorosilanes formés		Disilane	
		formule	%	formule développée	%
1	$Me_4Si_2Et_2$	$Me_2EtSiCl$	100	$Me_2EtSi\text{-}SiEtMe_2$	100
2	$Me_3Si_2Et_3$	$Me_2EtSiCl$ $MeEt_2SiCl$	50 50	$Me_2EtSi\text{-}SiEt_2Me$	100
3	$Me_2Si_2Et_4$	$MeEt_2SiCl$ $Me_2EtSiCl$ Et_3SiCl	98 1 1	$MeEt_2Si\text{-}SiEt_2Me$ $Me_2EtSi\text{-}SiEt_3$	98 2
4	$Me_4Si_2Ph_2$	$Me_2PhSiCl$	100	$Me_2PhSi\text{-}SiPhMe_2$	100
5	$Me_2Si_2Ph_4$	$MePh_2SiCl$	100	$MePh_2Si\text{-}SiPh_2Me$	100

TABLEAU XVIII

Action de divers sels minéraux sur des disilanes

Essai N°	Sel	Disilane	Conditions		Produits siliciés obtenus	
			température	durée	formule	Rdt %
1	$CuCl_2$	$Me_3Si-SiMe_3$	110	10 mn	Me_3SiCl	92
2	$CuBr_2$	$Me_3Si-SiMe_3$	110	10 mn	Me_3SiBr	70
3	CuI_2	$Me_3Si-SiMe_3$	110	4 h	Me_3SiI	20
4	$NiCl_2$	$Me_3Si-SiMe_3$	200	12 h	Me_3SiCl	70
5	$NiBr_2$	$Me_3Si-SiMe_3$	200	12 h	Me_3SiBr	72
6	$CoCl_2$	$Me_3Si-SiMe_3$	200	18 h	Me_3SiCl	55
7	$FeCl_3$	$Me_3Si-SiMe_3$	200	12 h	Me_3SiCl	35
8	$NiCl_2$	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	200	12 h	$MeEt_2SiCl$	75
9	$NiCl_2$	$Et_3Si-SiEt_3$	200	12 h	Et_3SiCl	92
10	$NiCl_2$	$Me_3Si-SiPh_3$	180	12 h	Me_3SiCl Ph_3SiCl	52 40

Il est à remarquer cependant que pour les sels autres que les halogénures cuivriques, la réduction est effectuée à l'autoclave à 200°C excepté pour le triméthyl-1,1,1 triphényldisilane, $Me_3Si-SiPh_3$ (essai 10) .

En ce qui concerne les sels d'acides organiques, (tableau XIX) , nous avons pu obtenir par cette méthode un certain nombre d'esters siliciés dont certains étaient inconnus jusqu'à présent. Toutes ces réactions ont été effectuées au reflux du disilane employé, excepté pour le triméthyl-1,1,1 triphényldisilane (essai 14) et l'hexaéthyldisilane (essais 11 , 12 et 13) . Comme on peut le constater en observant les résultats rassemblés dans le tableau XIX , les sels d'oxalate donnent très difficilement l'ester silicié.

C - Cas des halogénures d'aluminium

Lorsqu'on utilise comme sel le chlorure ou le bromure d'aluminium, nous avons noté l'intervention d'une réaction totalement différente des précédentes.

Par chauffage à 120° durant 4 heures avec $AlCl_3$ ou pendant 2 heures avec $AlBr_3$, on obtient, à partir de l'hexaméthyldisilane, $Me_3Si-SiMe_3$, du tétraméthylsilane, Me_4Si avec un rendement élevé (75 %) .

Par conséquent, la scission de la liaison Si-Si est accompagnée dans ces cas, par la création d'une nouvelle liaison Si-C , évolution différente de celle observée avec les autres sels. Cette réaction est analogue à celle de l'héxaéthyldigermane qui subit une transformation à 200° en présence de $AlCl_3$ pour donner Et_4Ge (113) .

Toutefois, il est à noter que la création d'une liaison Si-C à partir de Si-Si , n'est pas fréquente et, à notre connaissance, seules

T A B L E A U XIX

ACTION DE SELS D'ACIDES ORGANIQUES SUR DES DISILANES

Essai N°	Disilane	Sel	température °C	durée heure	Esters silificiés formés	
					formule	Rdt %
1	$Me_3Si-SiMe_3$	Acétate de mercure	115	8	$MeCOOSiMe_3$	80
2	$Me_3Si-SiMe_3$	Oxalate de cuivre	115	30	$\begin{matrix} COOSiMe_3 \\ \vert \\ COOSiMe_3 \end{matrix}$	12
3	$Me_3Si-SiMe_3$	Oxalate de nikel	115	30	$\begin{matrix} COOSiMe_3 \\ \vert \\ COOSiMe_3 \end{matrix}$	0
4	$Me_3Si-SiMe_3$	Malonate de cuivre	115	30	$\begin{matrix} CH_2-COOSiMe_3 \\ \vert \\ CH_2-COOSiMe_3 \end{matrix}$	27
5	$Me_2EtSi-SiEtMe_2$	Acétate de mercure	180	7	$MeCOOSiEtMe_2$	69
6	$Me_2EtSi-SiEtMe_2$	Oxalte de cuivre	180	30	$\begin{matrix} COOSiEtMe_2 \\ \vert \\ COOSiEtMe_2 \end{matrix}$	0
7	$Me_2EtSi-SiEtMe_2$	Malonate de cuivre	180	30	$\begin{matrix} CH_2-COOSiEtMe_2 \\ \vert \\ CH_2-COOSiEtMe_2 \end{matrix}$	22
8	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	Acétate de mercure	200	6	$MeCOOSiEt_2Me$	48
9	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	Oxalate de cuivre	200	30	$\begin{matrix} COOSiEt_2Me \\ \vert \\ COOSiEt_2Me \end{matrix}$	0
10	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	Malonate de cuivre	200	30	$\begin{matrix} CH_2-COOSiEt_2Me \\ \vert \\ CH_2-COOSiEt_2Me \end{matrix}$	20
11	$Et_3Si-SiEt_3$	Acétate de mercure	200	5	$MeCOOSiEt_3$	57
12	$Et_3Si-SiEt_3$	Oxalate de cuivre	200	30	$\begin{matrix} COOSiEt_3 \\ \vert \\ COOSiEt_3 \end{matrix}$	0
13	$Et_3Si-SiEt_3$	Malonate de cuivre	200	30	$\begin{matrix} CH_2-COOSiEt_3 \\ \vert \\ CH_2-COOSiEt_3 \end{matrix}$	26
14	$Me_3Si-SiPh_3$	Acétate de mercure	200	5	$MeCOOSiMe_3$ $MeCOOSiPh_3$	53 43

deux autres méthodes permettent de réaliser une réaction de ce genre :

- pyrolyse de l'hexaméthyldisilane conduisant à un mélange de silanes contenant en particulier $Me_3Si-CH_2-SiMe_3$ (41a)

- réaction des disilanes sur les hydrocarbures acétyléniques vrais, en présence de sodium et de HMPT (114).

$$\geq Si-Si \leq \; + \; -C\equiv C-H \xrightarrow[HMPT]{\varepsilon Na} \geq Si-C\equiv C- \; + \; \geq Si-H$$

II - ACTION DES HALOGENURES ET ANHYDRIDES D'ACIDES CARBOXYLIQUES

Sans vouloir reprendre l'étude de l'aspect énergétique et de la réactivité de la liaison SiC (24, 115, 116), nous noterons simplement, ici, que le silicium étant moins électronégatif que le carbone, la liaison SiC se trouve légèrement polarisée en $Si^{\delta+}—C^{\delta-}$.

Aussi, les scissions homolytiques de cette liaison se révèlent en général assez difficiles (116) et les réactions habituelles de rupture sont hétérolytiques (soit attaque nucléophile du silicium, soit, le plus souvent (116), attaque électrophile du carbone).

Avec les polysilanes et particulièrement avec les disilanes, quelques scissions de liaisons Si-C, avec des réactifs électrophiles, avaient été réalisées :

- action de HCl sur l'hexaméthyldisilane en présence de chlorure d'aluminium (117),
- réaction de H_2SO_4 avec les disilanes en présence d'halogénure d'ammonium (118).

$$Me_3Si\text{-}SiMe_3 \xrightarrow[2)\ NH_4X]{1)\ H_2SO_4} Me_3Si\text{-}SiMe_2X \xrightarrow[2)\ NH_4X]{1)\ H_2SO_4} XMe_2Si\text{-}SiMe_2X$$

Dans le cas des monosilanes, il avait été établi, entre autres, que le tétraphénylsilane Ph_4Si (119) (120) ou les trialkylphénylsilanes, R'_3SiPh, peuvent conduire à la formation, respectivement de Ph_3SiX ou R'_3SiX par action de RX en présence de $AlCl_3$ (119) (121). De même, avec les chlorures d'acides, avec le chlorure d'aluminium comme catalyseur, la liaison $Si\text{-}C_{ar}$ des phénylsilanes est scindée(122).

Nous allons voir que, dans le cas des disilanes, la scission de la liaison Si-C intervient non seulement quand il s'agit d'une liaison $Si\text{-}C_{ar}$ mais aussi dans le cas où le disilane de départ ne renferme pas de groupe phényle ou aryle (hexaalkyldisilanes).

A - Halogénures d'acides

(voir partie expérimentale page 129)

En 1964, R. CALAS, E. FRAINNET et Y. DENTONE (109) signalaient pour la première fois que les halogénures d'acides carboxyliques, en présence de quantités équimoléculaires de chlorure d'aluminium, entraînent la scission d'une liaison Si-C dans divers alkyldisilanes avec formation d'un disilane monohalogéné et d'une cétone :

$$RCOX + R'_3Si\text{-}SiR'_3 \xrightarrow{AlCl_3} RCOR' + R'_3Si\text{-}SiR'_2X$$

$$R'_3Si\text{-}SiR'_2X \xrightarrow{H_2O} [R'_5Si_2]_2O$$

X = Cl ou Br

En fait l'halogénodisilane formé n'était pas isolé, car, pour extraire commodément la cétone préparée, le mélange obtenu en fin de réaction était hydrolysé.

Il était pourtant intéressant d'isoler l'halogénodisilane engendré car, jusque-là, une seule méthode (118) (action de H_2SO_4 + NH_4X sur le disilane) permettait de l'obtenir avec des rendements moyens et mélangé à d'autres produits dont il était parfois difficile de le séparer.

1) - Réaction de monohalogénation

Nous avons donc repris l'étude de cette réaction des halogénures d'acides en vue d'obtenir à la fois l'halogénodisilane et la cétone avec les meilleurs rendements possibles (123).

Notons que M. KUMADA et al. ont, par la suite, repris cette réaction, mais sans s'occuper de la cétone formée, et en opérant uniquement avec l'hexaméthyldisilane et des polyméthylpolysilanes supérieurs (117), (124), (125), (126).

Une simple distillation sous pression réduite du milieu, en fin de réaction, nous a permis d'isoler l'halogénodisilane mélangé à une faible quantité de disilane de départ (3 à 5 %) ; la cétone produite en même temps reste complexée avec le chlorure d'aluminium et n'est pas entraînée dans le distillat ; elle s'isole ensuite facilement par hydrolyse du résidu de la distillation. En

général, le rendement en cétone n'est guère abaissé par le chauffage nécessaire à la distillation de l'halogénodisilane. Les rendements sont de 65 % en cétone et de 75 % en halogénodisilane excepté pour l'hexaphényldisilane (tableau XX, essais 11 à 13).

Ce mode opératoire a été appliqué à des disilanes variés (tableau XX et XXI) et a été étendu aisément à l'octaméthyltrisilane (tableau XX, essais 14 et 15).

$$Me_3Si\text{-}Me_2Si\text{-}SiMe_3 + RCOCl \xrightarrow{AlCl_3} Me_3Si\text{-}Me_2Si\text{-}SiMe_2Cl + RCOMe$$

Remarquons que, dans ce cas, nous n'observons qu'un seul isomère de position.

Par ailleurs, nous avons noté la scission préférentielle des liaisons Si-C des groupes Si-Me par rapport à celles des groupes Si-Et dans les hexaalkyldisilanes $MeEt_2Si\text{-}SiEt_2Me$ et $Me_2EtSi\text{-}SiEt_2Me$ (tableau XXI).

Examinons tout d'abord le cas de l'action de MeCOCl sur $MeEt_2Si\text{-}SiEt_2Me$ (essai 5). Le disilane de départ étant symétrique, nous n'obtenons que deux chlorodisilanes provenant de la scission d'une liaison Si-C appartenant soit à un groupe méthyle, soit à un groupe éthyle.

Aussi le rapport 67/33 #2 représente la réactivité apparente d'un groupe Me par rapport à un groupe Et dans $MeEt_2Si\text{-}SiEt_2Me$.

Mais, dans ce disilane, le nombre de groupes éthyles est deux fois celui des groupes méthyles ; il faut donc multiplier par 2 la valeur 2 pour obtenir la réactivité vraie de Me par rapport à Et ; on trouve ainsi une valeur voisine de 4.

Envisageons, à présent, l'action de Me COCl sur $Me_2EtSi\text{-}SiEt_2Me$ (essai 1) ; le disilane étant dissymétrique, nous obtenons, cette fois, quatre chlorodisilanes provenant de la scission des liaisons Si-Me ou Si-Et chacune d'elles pouvant appartenir soit au groupe Me_2EtSi- soit au groupe $MeEt_2Si$-.

Etant donné le même nombre de groupes Me et Et dans le disilane de départ, le rapport 51 + 29/11 + 9 = 4 représente la réactivité d'un groupe méthyle par rapport à celle d'un groupe éthyle. Nous retrouvons sensiblement le même rapport que précédemment.

TABLEAU XX

Action d'halogénures d'acides sur des disilanes du type Σ_6Si_2 (Σ = Me, Et ou Ph) et sur l'octaméthyltrisilane

Essai N°	RCOX	disilane	Produits obtenus			
			Cétone		halogéno-disilane	
			formule	Rdt %	formule	Rdt %
1	MeCOCl	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOMe	62	$Me_3Si-SiClMe_2$	85
2	MeCOBr	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOMe	63	$Me_3Si-SiBrMe_2$	80
3	EtCOCl	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOEt	66	$Me_3Si-SiClMe_2$	85
4	n-PrCOCl	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOn-Pr	69	$Me_3Si-SiClMe_2$	87
5	n-BuCOCl	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOn-Bu	62	$Me_3Si-SiClMe_2$	80
6	PhCOCl	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOPh	85	$Me_3Si-SiClMe_2$	83
7	MeCOCl	$Et_3Si-SiEt_3$	MeCOEt	69	$Et_3Si-SiClEt_2$	75
8	EtCOCl	$Et_3Si-SiEt_3$	EtCOEt	62	$Et_3Si-SiClEt_2$	73
9	n-PrCOCl	$Et_3Si-SiEt_3$	EtCOn-Pr	65	$Et_3Si-SiClEt_2$	70
10	PhCOCl	$Et_3Si-SiEt_3$	EtCOPh	80	$Et_3Si-SiClEt_2$	75
11	MeCOCl	$Ph_3Si-SiPh_3$	MeCOPh	35	$Ph_3Si-SiClPh_2$	20
12	n-PrCOCl	$Ph_3Si-SiPh_3$	n-PrCOPh	21	$Ph_3Si-SiClPh_2$	15
13	PhCOCl	$Ph_3Si-SiPh_3$	PhCOPh	44	$Ph_3Si-SiClPh_2$	42
14	MeCOCl	$Me_3Si-SiMe_2-SiMe_3$	MeCOMe	60	$Me_3Si-SiMeCl-SiMe_3$ $Me_3Si-SiMe_2-SiClMe_2$	0 80
15	n-PrCOCl	$Me_3Si-SiMe_2-SiMe_3$	MeCOn-Pr	69	$Me_3Si-SiMeCl-SiMe_3$ $Me_3Si-SiMe_2-SiClMe_2$	0 85

TABLEAU XXI

Action de chlorures d'acides sur des disilanes

Scissions compétitives de groupes Me ou Et

N° essai	Chlorure d'acide	disilane	Produits obtenus					
			Cétones			Chlorodisilanes		
			formule	Rdt %	Rdt global %	formule	%	Rdt %
1	MeCOCl	$Me_2EtSi-SiEt_2Me$	MeCOMe MeCOEt	52 15	80	$MeEtClSi-SiEt_2Me$ $Me_2EtSi-SiClEt_2$ $Me_2ClSi-SiEt_2Me$ $Me_2EtSi-SiClEtMe$	51 29 11 9	41 23 9 7
2	EtCOCl	$Me_2EtSi-SiEt_2Me$	MeCOEt EtCOEt	54 14	76	$MeEtClSi-SiEt_2Me$ $Me_2EtSi-SiClEt_2$ $Me_2ClSi-SiEt_2Me$ $Me_2EtSi-SiClEtMe$	47 29 13 11	36 22 10 8
3	n-PrCOCl	$Me_2EtSi-SiEt_2Me$	MeCOn-Pr EtCOn-Pr	55 14	74	$MeEtClSi-SiEt_2Me$ $Me_2EtSi-SiClEt_2$ $Me_2ClSi-SiEt_2Me$ $Me_2EtSi-SiClEtMe$	48 31 11 10	35,5 23 8 7,5
4	PhCOCl	$Me_2EtSi-SiEt_2Me$	MeCOPh EtCOPh	38 28	69	$MeEtClSi-SiEt_2Me$ $Me_2EtSi-SiClEt_2$ $Me_2ClSi-SiEt_2Me$ $Me_2EtSi-SiClEtMe$	25 16 18 11	19 11 12 8
5	MeCOCl	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	MeCOMe MeCOEt	43 22	84	$MeEt_2Si-SiClEt_2$ $MeEt_2Si-SiClMeEt$	67 33	57 27
6	EtCOCl	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	MeCOET EtCOEt	48 29	84	$MeEt_2Si-SiClEt_2$ $MeEt_2Si-SiClMeEt$	69 31	58 26
7	n-PrCOCl	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	MeCOn-Pr EtCOn-Pr	45 28	81	$MeEt_2Si-SiClEt_2$ $MeEt_2Si-SiClMeEt$	70 30	57 24
8	n-BuCOCl	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	MeCOn-Bu EtCOn-Bu	43 23	77	$MeEt_2Si-SiClEt_2$ $MeEt_2Si-SiClMeEt$	71 29	55 22
9	PhCOCl	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	MeCOPh EtCOPh	45 35	73	$MeEt_2Si-SiClEt_2$ $MeEt_2Si-SiClMeEt$	58 42	42 31

Ainsi, dans les deux cas considérés, la réactivité d'un groupe Me est environ quatre fois plus importante que celle d'un groupe Et, de plus, l'attaque paraît se faire plus facilement dans $Me_2EtSi-SiEt_2Me$ du côté du groupe Me_2EtSi- ; ces deux types de résultats paraissent attribuables à des facteurs stériques. Avec les autres chlorures d'acides aliphatiques (EtCOCl et PrCOCl) on retrouve aussi des rapports peu éloignés de 4 ; par contre, avec le chlorure de benzoyle, la sélectivité est moindre et varie davantage 2,8 (essai 9) 1,4 (essai 4) .

Quand nous prenons un disilane renfermant des groupes alkyles et aryles (tableau XXII) seuls ces derniers sont scindés, entraînant la formation d'une cétone aromatique.

Etant donné la facilité de la coupure de la liaison Si-Ar, des aryldisilanes, nous avons pu préparer des cétones du type $XC_6H_4-CO-C_6H_4Y$ en faisant réagir les chlorures d'acides YC_6H_4COCl sur des pentaméthylaryldisilanes.

$$Me_3Si-Si(XC_6H_4)Me_2 + YC_6H_4COCl \xrightarrow[\text{cyclohexane}]{AlCl_3} XC_6H_4-CO-C_6H_4Y + Me_5Si_2Cl$$

Nous avons pu obtenir, en opérant à 20°, les différentes cétones, avec un rendement de 75 % en moyenne, sans intervention de réactions secondaires (tableau XXIII).

Les rendements sont supérieurs à ceux enregistrés par C. EABORN et al. (122) lors de l'action des halogénures d'acides sur des aryldisilanes.

Il est à noter, qu'au reflux du solvant, on peut trouver parfois un mélange d'isomères. Ainsi la méthoxy-3 benzophénone obtenue dans ces conditions, contient 10 % des isomères ortho et para alors qu'à 20°, on obtient l'isomère méta pur.

2) - Réactions de polyhalogénation

Etant donné la facilité de cette réaction de monohalogénation, nous avons ensuite essayé de substituer deux groupes alkyles ou aryles afin d'obtenir des dihalogénopolysilanes en partant de quantités doubles d'halogénure d'acide par rapport au polysilane.

TABLEAU XXII

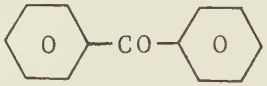
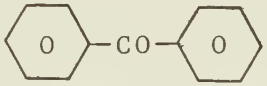
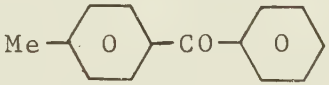
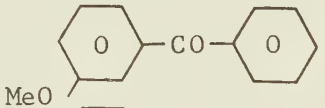
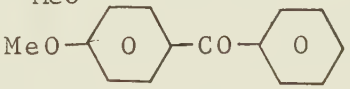
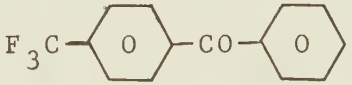
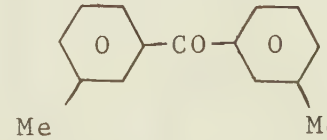
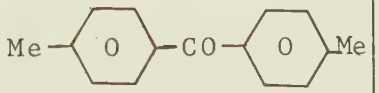
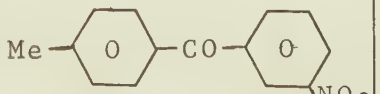
Action d'halogénures d'acides sur des disilanes

Scissions compétitives de groupes Me et Ar

Essai N°	halogénure d'acide	Disilane	Produits obtenus			
			Cétone		Chlorosilane	
			formule	Rdt %	formule	Rdt %
1	MeCOCl	$Me_3Si-SiPhMe_2$	MeCOPh MeCOMe	88 0	$Me_3Si-SiClMe_2$ $Me_3Si-SiClPhMe$	85 0
2	EtCOCl	$Me_3Si-SiPhMe_2$	EtCOPh	82	$Me_3Si-SiClMe_2$	84
3	MeCOCl	$Me_3Si-Si(m-MeC_6H_4)Me_2$	$MeCO(m-MeC_6H_4)$	88	$Me_3Si-SiClMe_2$	85
4	MeCOCl	$Me_3Si-Si(p-MeC_6H_4)Me_2$	$MeCO(p-MeC_6H_4)$	88	$Me_3Si-SiClMe_2$	88
5	MeCOCl	$Me_3Si-Si(m-MeOC_6H_4)Me_2$	$MeCO(m-MeOC_6H_4)$	85	$Me_3Si-SiClMe_2$	83
6	MeCOCl	$Me_3Si-Si(p-MeOC_6H_4)Me_2$	$MeCO(p-MeOC_6H_4)$	86	$Me_3Si-SiClMe_2$	85
7	MeCOCl	$Me_2PhSi-SiPhMe_2$	MeCOPh	83	$Me_2PhSi-SiClMe_2$	75
8	EtCOCl	$Me_2PhSi-SiPhMe_2$	EtCOPh	80	$Me_2PhSi-SiClMe_2$	73
9	MeCOCl	$Me_3Si-SiPh_3$	MeCOPh	83	$Me_3Si-SiClPh_2$	85
10	MeCOBr	$Me_3Si-SiPh_3$	MeCOPh	89	$Me_3Si-SiBrPh_2$	85
11	EtCOCl	$Me_3Si-SiPh_3$	EtCOPh	90	$Me_3Si-SiClPh_2$	83
12	PhCOCl	$Me_3Si-SiPh_3$	PhCOPh MeCOPh	55 0	$Me_3Si-SiClPh_2$ $Me_2ClSi-SiPh_3$	40 0

TABLEAU XXIII

Action de chlorures d'acides aryliques sur des pentaléthyl aryl disilanes

Essai N°	Me_5Si_2-C$_6$H$_4$-X	Y-C$_6$H$_4$-COCl	X-C$_6$H$_4$-CO-C$_6$H$_4$-Y	Rdt %	E/mm Hg	F	F Littérature
1	$Me_3Si-SiPhMe_2$	PhCOCl		85	150/1		
2	$Me_3Si-Si(m\text{-}MeC_6H_4)Me_2$	PhCOCl		83	155/1		
3	$Me_3Si-Si(p\text{-}MeC_6H_4)Me_2$	PhCOCl		83	168/1	59	59-60 (127)
4	$Me_3Si-Si(m\text{-}MeOC_6H_4)Me_2$	PhCOCl		71	175/1	44	45 (128)
5	$Me_3Si-Si(p\text{-}MeOC_6H_4)Me_2$	PhCOCl		78		68	67-68 (127)
6	$Me_3Si-Si(p\text{-}CF_3C_6H_4)Me_2$	PhCOCl		66		125	
7	$Me_3Si-Si(m\text{-}MeC_6H_4)Me_2$	$m\text{-}MeC_6H_4COCl$		75		45-46	45 (127)
8	$Me_3Si-Si(p\text{-}MeC_6H_4)Me_2$	$p\text{-}MeC_6H_4COCl$		85		92-4	95 (127)
9	$Me_3Si-Si(p\text{-}MeC_6H_4)Me_2$	$m\text{-}NO_2C_6H_4COCl$		74		129	111 (127)

Ainsi, quel que soit le polysilane ou l'halogénure d'acide de départ, nous avons obtenu des dérivés dihalogénés symétriques (tableau XXIV, essais 1 à 7) excepté dans le cas, que nous indiquerons plus loin, du triméthyl-1,1,1 triphényl disilane.

La deuxième substitution est plus difficile à réaliser et il faut chauffer à 100° pendant 2 heures. Par distillation, nous recueillons le dihalogénopolysilane contenant environ 25 % de divers autres polysilanes.

Ainsi, avec les hexaalkyldisilanes (essais 1, 2, 3, 5 et 6) nous trouvons, à côté du dihalogéno-1,2 disilane (80 %), 5 à 10 % d'hexaalkyldisilane, 5 à 10 % de monohalogénodisilane ainsi que 5 à 10 % de trihalogéno-1,2,2 disilane.

La quantité d'hexaalkyldisilane trouvée avec ces conditions opératoires est plus importante que celle décelée lors de la monohalogénation ce qui semble anormal a priori.

En fait, il semble que l'hexaalkyldisilane provienne de la réaction de transposition du monochlorodisilane intermédiaire en présence de chlorure d'aluminium, réaction qui a lieu à partir de 100° (129).

$$2\,R_3Si\text{-}SiR_2Cl \xrightarrow[100°]{\varepsilon\ AlCl_3} R_3Si\text{-}SiR_3 + R_2ClSi\text{-}SiClR_2$$

L'intervention de cette réaction apparaît nettement lorsqu'on prend le pentaméthylphényldisilane (essai 4). Comme nous l'avons vu précédemment, la monohalogénation se fait uniquement dans ce cas au niveau de la liaison Si-Ph aboutissant à la formation de $Me_3Si\text{-}SiClMe_2$; ce dérivé par transposition donne de l'hexaméthyldisilane et du tétraméthyldichlorodisilane

Par contre, en fin de réaction, nous n'avons pas décelé la présence du disilane initial.

L'octaméthyltrisilane (essai 7) donne lui aussi un seul isomère dichloré, $Me_2ClSi\text{-}SiMe_2\text{-}SiClMe_2$ mélangé à divers trisilanes.

De plus, en présence $AlCl_3$, le disilane de départ peut donner des silanes comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Ainsi, avec l'hexamé-

TABLEAU XXIV

Action d'halogénures d'acides sur des disilanes

Obtention de dihalogénodisilanes

N° essai	halogénure d'acide	DISILANE	Produits obtenus				
			Cétones		disilanes		
			formule	Rdt %	formule	%	Rdt %
1	2MeCOCl	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOMe	77	$Me_3Si-SiMe_3$	7	-
					$Me_3Si-SiClMe_2$	7	5
					$Me_2ClSi-SiClMe_2$	78	58
					$Me_2ClSi-SiCl_2Me$	8	6
2	2MeCOBr	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOMe	79	$Me_3Si-SiMe_3$	8	-
					$Me_3Si-SiBrMe_2$	10	7,5
					$Me_2BrSi-SiBrMe_2$	72	55
					$Me_2BrSi-SiBr_2Me$	10	7,5
3	2n-PrCOCl	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOn-Pr	75	$Me_3Si-SiMe_3$	5	-
					$Me_3Si-SiClMe_2$	5	3,5
					$Me_2ClSi-SiClMe_2$	85	61
					$Me_2ClSi-SiCl_2Me$	5	3,5
4	2MeCOCl	$Me_3Si-SiPhMe_2$	MeCOPh	35	$Me_3Si-SiMe_3$	4	3
			MeCOMe	38	$Me_3Si-SiPhMe_2$	0	-
					$Me_2ClSi-SiPhMe_2$	0	0
					$Me_3Si-SiClMe_2$	6	4
					$Me_2ClSi-SiClMe_2$	82	57
					$Me_2ClSi-SiCl_2Me$	8	6
5	2MeCOCl	$Et_3Si-SiEt_3$	MeCOEt	75	$Et_3Si-SiEt_3$	7	-
					$Et_3Si-SiClEt_2$	8	5,5
					$Et_2ClSi-SiClEt_2$	77	54
					$Et_2ClSi-SiCl_2Et$	8	5,5
6	2n-PrCOCl	$Et_3Si-SiEt_3$	EtCOn-Pr	80	$Et_3Si-SiEt_3$	8	-
					$Et_3Si-SiClEt_2$	10	7,5
					$Et_2ClSi-SiClEt_2$	72	54
					$Et_2ClSi-SiCl_2Et$	10	7,5
7	2MeCOCl	$Me_3Si-SiMe_2-SiMe_3$	MeCOMe	85	$Me_3Si-SiMe_2-SiMe_3$	9	-
					$Me_2ClSi-SiMe_2-SiClMe_2$	75	60
					$Me_3Si-SiClMe-SiClMe_2$	0	0
					$Me_3Si-SiMe_2-SiCl_2Me$	0	0
					$Me_3Si-SiMe_2-SiClMe$	8	6,5
					$Me_2ClSi-SiMe_2-SiCl_2Me$	8	6,5
8	3MeCOCl	$Me_3Si-SiPh_3$	MeCOPH	50	$Me_3Si-SiPh_3$	0	-
					$Me_3Si-SiClPh$	0	0
					$Me_3Si-SiCl_2Ph$	0	0
					$Me_3Si-SiCl_3$	71	35
					$Me_3Si-SiCl_2Me$	14	7
					$Me_2ClSi-SiCl_3$	15	7,5

thyldisilane et quel que soit le chlorure d'acide employé, on constate un léger dégagement gazeux de Me_4Si principalement dans les réactions de disubstitution (il est pratiquement nul dans les réactions de monohalogénation).

En mettant des quantités encore plus importantes de chlorure d'acide par rapport à celle du disilane on peut poursuivre l'halogénation. Cependant, pour réaliser une troisième substitution, on est obligé d'élever la température jusqu'à 120° et, dans ces conditions, les réactions parasites que nous venons de signaler deviennent prépondérantes (redistribution et formation de silanes) ; finalement, on obtient un mélange de chlorosilanes difficile à fractionner. Toutefois, avec le triméthyl-1,1,1 triphényl disilane (tableau XXIV, essai8) on peut isoler le triméthyl-1,1,1 trichlorodisilane, $Me_3Si-SiCl_3$.

Par la suite, cette réaction a pu être étendue par d'autres auteurs, aux hexxalkyldigermanes. Ainsi, E.J. BULTEN a pu préparer les chlorodigermanes avec 6 % environ de produits de redistribution (130).

Par contre, avec les hexaalkyl- ou aryl-diétains, intervient une scission de la liaison Sn-Sn avec formation de chlorures monostanniques (131) alors que les tétraalkylétains donnent des produits de substitution ; ainsi Bu_4Sn donne Bu_3SnCl (117). Les hexaaryldiplombanes donnent une réaction analogue à celle des hexaalkyldiétains (rupture de la liaison Pb-Pb) (132).

3) - Discussion et conclusion

Afin de pouvoir apprécier la réactivité relative des disilanes mis en jeu lors de ces réactions, nous avons effectué deux séries de réactions compétitives des disilanes sur un défaut de chlorure d'acide en présence de chlorure d'aluminium. Bien que cette méthode ne soit pas exempte de toute critique (problèmes de la diffusion des réactifs et catalyse hétérogène) nous avons pu obtenir tout d'abord pour les disilanes du type $Me_3Si-SiMe_2(C_6H_4X)$ l'ordre de réactivité croissante suivant, en prenant le pentaméthylphényldisilane comme composé de référence :

$$Me_5Si_2(p\text{-}CF_3C_6H_4) < Me_5Si_2C_6H_5 < Me_5Si_2(p\text{-}MeC_6H_4) < Me_5Si_2(p\text{-}MeOC_6H_4).$$

Par ailleurs, pour les alkylpolysilanes, en prenant l'hexaméthyl-

disilane comme dérivé de référence, nous avons observé le classement suivant :

$$Me_2ClSi\text{-}SiClMe_2 << Me_5Si_2Cl < MeEt_2Si\text{-}SiEt_2Me \simeq Me_6Si_2 < Me_8Si_3$$

L'ordre de réactivité des alkylaryldisilanes correspond à des réactions d'autant plus faciles que le substituant du noyau benzénique est plus donneur d'électron.

De même, dans le second classement, on constate que le chlore attrateur d'électrons, rend très difficiles les réactions.

Le réactif utilisé (RCOX ; $AlCl_3$) est habituellement un réactif électrophile et, étant donné les ordres de réactivité que nous venons de mentionner, il paraît vraisemblable d'envisager que la réaction procède par une attaque électrophile de l'atome de carbone.

Cela expliquerait aussi l'obtention de dihalogéno-1,2 disilanes alors qu'une attaque nucléophile de l'atome de silicium devrait entraîner la formation de dihalogéno-1,1 disilanes.

Quant à la scission compétitive de groupes éthyles et méthyles, nous avons constaté une coupure prédominante de Si-Me (tableau XXI). Ce résultat paraît attribuable essentiellement à la gène stérique plus importante du groupe éthyle. Ce dernier facteur peut aussi expliquer, dans $Me_2EtSi\text{-}SiEt_2Me$, l'attaque préférentielle du côté du groupe Me_2EtSi- (tableau XXI, essais 1 à 4).

La méthode que nous venons de voir nous permet de préparer, avec d'excellents rendements, des disilanes monohalogénés à partir des disilanes du type Σ_6Si_2 (Σ = Me, Et). Avec les disilanes renfermant des groupes alkyles différents (Me et Et) une scission compétitive se produit conduisant à un mélange de monohalogénodisilanes qu'il est parfois difficile de séparer.

On peut aussi obtenir par cette voie des dihalogéno-1,2 disilanes. Cette méthode est praticable surtout lorsqu'on veut obtenir des tétraalkyldihalogénodisilanes, $R_2ClSi\text{-}SiClR_2$, il suffit de partir des hexaalkyldisilanes R_6Si_2 d'obtention facile. Cependant, ces dérivés halogénés sont accompagnés de produits secondaires ce qui entraîne une baisse notable du rendement et,de plus, il est difficile de séparer le dihalogénodisilane des autres produits.

Par ailleurs, cette méthode, étant donné l'importante réactivité des groupes aryles par rapport à celle des groupes alkyles, s'est révélée souvent

inadaptée à la synthèse de bien des arylhalogénodisilanes dont nous avons eu besoin par la suite.

Aussi, nous considérons que cette méthode est surtout avantageuse pour préparer des monohalogénodisilanes ; par contre, l'obtention de dihalogénodisilanes, par cette voie, est, le plus souvent, assez délicate. Nous verrons ultérieurement une autre méthode pour préparer ces derniers composés.

B - Anhydrides d'acides

Dans le cas des anhydrides d'acides, R. CALAS, E. FRAINNET et Y. DENTONE (109), avaient montré qu'intervenait, comme avec les chlorures d'acides, une scission de liaison Si-C (*) entraînant la formation d'une cétone :

$$(RCO)_2O + R'_3Si\text{-}SiR'_3 \xrightarrow[30\text{-}80°]{2AlCl_3} RCOR' + RCOOR'_2Si\text{-}SiR'_3$$

$$RCOOR'_2Si\text{-}SiR'_3 \xrightarrow{H_2O} \left[R'_5Si_2\right]_2O$$

Pour isoler, de façon simple, la cétone formée, le milieu réactionnel, en fin de réaction, était hydrolysé (109), ce qui libérait la cétone de son complexe avec le chlorure d'aluminium mais l'ester de disilane, également libéré de son complexe aluminique, se trouvait en même temps hydrolysé en disilanol qui, aussitôt, se transformait en siloxane. Finalement, on recueillait, dans ces conditions, à côté de la cétone formée RCOR', le siloxane $\left[R'_5Si_2\right]_2O$.

Il était cependant intéressant d'essayer d'isoler l'ester silicié, aussi avons-nous repris ce travail dans ce sens.

Nous sommes parvenu, en général, à libérer, sans hydrolyse, la

(*) *Notons qu'aucune scission de liaison Si-C n'est observée, dans ces conditions, avec les tétraalkylsilanes (24).*

cétone et l'ester silicié de leurs complexes avec le chlorure d'aluminium en ajoutant dans le milieu du chlorure de sodium anhydre comme cela avait déjà été pratiqué (133) pour détruire des complexes cétones-chlorure d'aluminium. Le rendement en ester silicié est toujours inférieur à celui de la cétone ; en effet la libération de l'ester de son complexe avec le chlorure d'aluminium est moins bonne que pour la cétone elle-même et par hydrolyse des résidus de distillation, on trouve du siloxane correspondant en quantités supérieures à celles de la cétone ainsi recouvrée.

Comme lors de la réaction avec les halogénures d'acides, il est à noter que lorsqu'une scission compétitive peut avoir lieu entre des groupes Me et Et, la rupture se fait préférentiellement du côté du groupe méthyle (essais 5 et 6). Cependant, la réactivité relative du groupe Me par rapport à celle du groupe Et se révèle plus faible dans ce cas. En effet, pour les essais 5 et 6 (tableau XXV), nous trouvons un rapport de l'ordre de 2 au lieu de 4 avec les chlorures d'acides.

Lors de scissions compétitives entre des groupes phényles et méthyles, nous observons que la rupture a toujours lieu exclusivement au niveau de la liaison Si-Ph (essais 10 à 12).

Nous avons ensuite modifié les conditions opératoires (chauffage plus fort et double quantités d'anhydrides et d'$AlCl_3$) afin de substituer deux groupes alkyles par deux groupes OCOR. Nous avons ainsi obtenu, en général, un mélange de composés renfermant un disilane symétrique possédant deux groupes esters, sans trace du dérivé dissymétrique (tableau XXVI).

Cependant, pour obtenir cette deuxième substitution, nous sommes obligé de chauffer les réactifs à 120°. Or nous avons constaté que les esters de disilanes étaient peu stables thermiquement (à 120°, $Me_3Si\text{-}SiMe_2OCOMe$ donne

TABLEAU XXV

Action d'anhydrides d'acides sur des disilanes
Obtention d'esters siliciés de formule générale $\geq Si-Si\leq OCOR$

Essai n°	anhydride	disilane	Produits obtenus			
			Cétones		esters siliciés	
			formule	Rdt %	formule	Rdt %
1	$(MeCO)_2O$	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOMe	60	$Me_3Si-SiMe_2OCOMe$	45
2	$(EtCO)_2O$	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOEt	60	$Me_3Si-SiMe_2OCOEt$	48
3	$(n-PrCO)_2O$	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCO n-Pr	75	$Me_3Si-SiMe_2OCO$ n-Pr	52
4	$(PhCO)_2O$	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOPh	5	$Me_3Si-SiMe_2OCOPh$	0
5	$(MeCO)_2O$	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	MeCOMe MeCOEt	35 33	$MeEt_2Si-SiEt_2OCOMe$ $MeEt_2Si-SiEtMeOCOMe$	22 18
6	$(n-PrCO)_2O$	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	MeCO n-Pr EtCO n-Pr	32 27	$MeEt_2Si-SiEt_2OCO$ n-Pr $MeEt_2Si-SiEtMeOCO$ n-Pr	20 17
7	$(PhCO)_2O$	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	MeCOPh EtCOPh	0 0	$MeEt_2Si-SiEt_2OCOPh$ $MeEt_2Si-SiEtMeOCOPh$	0 0
8	$(MeCO)_2O$	$Et_3Si-SiEt_3$	MeCOEt	73	$Et_3Si-SiEt_2OCOMe$	49
9	$(EtCO)_2O$	$Et_3Si-SiEt_3$	EtCOEt	63	$Et_3Si-SiEt_2OCOEt$	53
10	$(MeCO)_2O$	$Me_3Si-SiPhMe_2$	MeCOPh MeCOMe	71 -	$Me_3Si-SiMeOCOMe$ $Me_3Si-SiPh_2MeOCOMe$	58 -
11	$(n-PrCO)_2O$	$Me_3Si-SiPhMe_2$	n-PrCOPh MeCO n-Pr	75 -	$Me_3Si-SiMe_2OCO$ n-Pr $Me_3Si-SiPhMeOCO$ n-Pr	57 -
12	$(MeCO)_2O$	$Me_3Si-SiPh_3$	MeCOMe MeCOPh	- 85	$Ph_3Si-SiMe_2OCOMe$ $Me_3Si-SiPh_2OCOMe$	- 25
13	$(MeCO)_2O$	$Ph_3Si-SiPh_3$	MeCOPh	5	$Ph_3Si-SiPh_2OCOMe$	0

TABLEAU XXVI

Action d'anhydrides d'acides sur des disilanes
Obtention de diesters siliciés de formule générale
$R'_2(ROCO)Si-Si(OCOR)R'_2$

Essai N°	anhydride	Disilane	Produits obtenus			
			Cétones		Composés siliciés	
			formule	Rdt %	formule	R
1	$(MeCO)_2O$	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOMe	60	$Me_3Si-SiMe_2OCOMe$ $MeOCOMe_2Si-SiMe_2OCOMe$	
2	$(EtCO)_2O$	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCOEt	65	$Me_3Si-SiMe_2OCOEt$ $EtOCOMe_2Si-SiMe_2OCOEt$	
3	$(n-PrCO)_2O$	$Me_3Si-SiMe_3$	MeCO n-Pr	70	$Me_3Si-SiMe_2OCO$ n-Pr n-Pr$OCOMe_2Si-SiMe_2OCO$ n-Pr	
4	$(MeCO)_2O$	$Me_3Si-SiPhMe_2$	MeCOMe MeCOPh	38 33	$Me_3Si-SiMe_2OCOMe$ $Me_3Si-SiPhMeOCOMe$ $MeOCOMe_2Si-SiMe_2OCOMe$ $MeOCOMe_2Si-SiPhMeOCOMe$	
5	$(EtCO)_2O$	$Me_3Si-SiPhMe_2$	MeCOEt EtCOPh	40 35	$Me_3Si-SiMe_2OCOEt$ $Me_3Si-SiPhMeOCOEt$ $EtOCOMe_2Si-SiMe_2OCOEt$ $EtOCOMe_2Si-SiPhMeOCOEt$	
6	$(MeCO)_2O$	$Et_3Si-SiEt_3$	MeCOMe	68	$Et_3Si-SiEt_2OCOMe$ $MeOCOEt_2Si-SiEt_2OCOMe$	
7	$(MeCO)_2O$	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	MeCOMe MeCOEt	33 28	$MeEt_2Si-SiEt_2OCOMe$ $MeEt_2Si-SiEtMeOCOMe$ $MeCOEt_2Si-SiEt_2OCOMe$ $MeOCOMeEtSi-SiEt_2OCOMe$ $MeOCOMeEtSi-SiEtMeOCOMe$	

quantitativement Me_6Si_2O au bout de 6 heures. Aussi, il n'est pas étonnant que les rendements en esters siliciés soient encore plus inférieurs que précédemment à ceux des cétones.

Pour terminer, nous remarquerons que l'action des anhydrides d'acides sur les disilanes se révèle surtout intéressante pour obtenir les mono esters siliciés correspondants. En effet, cette réaction permet, en une seule étape, de recueillir ces esters avec un rendement global de l'ordre de 50 %, dans bien des cas.

Pour accéder à ces dérivés, par d'autres voies, il faudrait en général au moins deux étapes réactionnelles comme c'est le cas pour la synthèse suivante (115) :

$$Me_3Si\text{-}SiMe_3 \longrightarrow Me_3Si\text{-}SiMe_2Cl \xrightarrow{(RCO)_2O} Me_3Si\text{-}SiMe_2\text{-}OCOR$$

Finalement, dans cet exemple, seul cas connu, le rendement n'est pas supérieur à celui que donne notre méthode et nécessite deux étapes au lieu d'une seule.

III - REACTIONS EN MILIEU HEXAMETHYLPHOSPHOROTRIAMIDE, HMPT

Nous allons examiner dans ce paragraphe les résultats de l'action de disilanes sur des alcools ou sur des cétones énolisables, en milieu HMPT, en présence de quantités catalytiques d'un métal alcalin, de NaH ou de $NaNH_2$

Nous verrons qu'une rupture de la liaison Si-Si intervient, entraînant la formation d'un alcoxy- ou d'un énoxysilane et d'un hydrogénosilane.

En ce qui concerne la formation d'hydrogénosilanes au cours de réaction de rupture de la liaison Si-Si notons, tout d'abord, que l'action du gaz chlorhydrique avec (117) ou sans catalyseur (136) sur des disilanes renfermant au moins une liaison Si-Cl conduit à des hydrogénosilanes à côté de chlorosilanes.

Récemment R. CALAS et P. BOURGEOIS (114) ont montré qu'en milieu HMPT, et en présence de quantités catalytiques de sodium par exemple, intervenait une réaction entre les hydrocarbures acétyléniques vrais et des hexaalkyldisilanes entraînant la scission de la liaison Si-Si avec formation d'une liaison SiC et d'une liaison SiH selon l'équation

$$R'C{\equiv}C\text{-}H \;+\; R_3Si\text{-}SiR_3 \xrightarrow[HMPT]{\varepsilon Na} R'C{\equiv}C\text{-}SiR_3 \;+\; HSiR_3$$

Mais dans la plupart des cas l'hydrogénosilane formé réagit à son tour sur une autre molécule d'hydrocarbure pour donner l'acétylénique silicié correspondant avec dégagement d'hydrogène.

Toutefois, quand l'hydrogénosilane est du triméthylsilane, $HSiMe_3$, la volatilité de celui-ci entraîne son dégagement immédiat du milieu réactionnel et cet hydrogénosilane est alors recueilli avec de bons rendements.

A - Action des alcools (voir partie expérimentale page 148)

Quelques travaux avaient mis en évidence l'action des alcools sur quelques disilanes particuliers.

Par chauffage à 200° du tétraméthyl-1,1,2,2 diméthoxydisilane, $Me_2Si(MeO)Si\text{-}Si(OMe)Me_2$, avec du méthanol il se forme $Me_2Si(OMe)_2$ et

HMe_2SiOMe (138). L'emploi du Pd comme catalyseur conduit entre 25 et 100°C aux mêmes résultats (139).

D'autres auteurs (134)(135)(137) avaient réalisé la coupure de chlorodisilanes ou de polyalcoxydisilanes par de l'éthylate de sodium dissous dans l'éthanol, mais les seuls produits isolés étaient des alcoxysilanes. Les hydrogénosilanes que l'on pouvait attendre étaient transformés, dans les conditions opératoires utilisées.

Ainsi le pentaméthylchlorométhyldisilane, $Me_3Si-SiMe_2Cl$ avec l'éthanolate de sodium dissous dans l'éthanol conduit, entre autres produits, aux alcoxysilanes Me_3SiOEt et $Me_3SiCH_2SiMe_2OEt$ (134).

De même le pentaméthylvinyldisilane $Me_3Si-SiMe_2CH=CH_2$ et l'éthanol en présence de quantités catalytiques d'acide chloroplatinique H_2PtCl_6, $6H_2O$ donne un mélange de dérivés disiliciés, $EtOMe_2SiCH_2-CH_2SiMe_3$ et trisiliciés, $Me_5Si_2CH_2-CH_2SiMe_3$ (137).

Remarquons que toutes les tentatives effectuées pour scinder les hexaalkyldisilanes par l'éthanol en présence d'éthanolate s'étaient soldées, jusqu'ici, par des échecs (135).

Au contraire notre méthode permet d'obtenir une scission facile de la liaison Si-Si d'alkyl ou d'alkylaryldisilanes variés.

Quand on traite, en milieu HMPT, le disilane par des alcools, en présence de quantités catalytiques de sodium, on observe en effet une réaction rapide conduisant à la formation d'hydrogénosilane et d'alcoxysilane.

$$R_3Si-SiR_3 + R'OH \xrightarrow[HMPT]{\varepsilon Na} H-SiR_3 + R_3Si-OR'$$

La réaction s'effectue en faisant tomber goutte à goutte l'alcool sur une quantité équimoléculaire de disilane dans du HMPT à 80-90°C en présence de catalyseur (140).

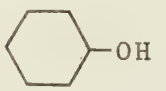
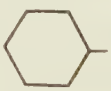
Dans les tableaux XXVII et XXVIII nous avons réparti respectivement les résultats de l'action de divers alcools sur l'hexaméthyldisilane et sur une série de divers autres disilanes.

Le déroulement de cette réaction est suivi très facilement lorsqu'on emploie l'hexaméthyldisilane car $HSiMe_3$ formé se dégage du milieu

TABLEAU XXVII

Obtention d'hydrogénosilanes et d'alcoxysilanes par action d'alcools sur l'hexaméthyldisilane

(catalyseur : Na)

Essai N°	Alcool	Dérivés siliciés formés (⁎)(⁎⁎)		
		$HSiMe_3$	Me_3SiOR	
		Rdt %	R-	Rdt %
1	MeOH	75	Me-	82
2	EtOH	68	Et-	83
3	n-PrOH	72	n-Pr-	82
4	n-BuOH	72	n-Bu-	80
5	$PhCH_2OH$	74	$PhCH_2$-	78
6	$PhCH_2CH_2OH$	74	$PhCH_2CH_2$-	85
7		68		85
8	i-PrOH	70	i-Pr-	87
9	t-BuOH	70	t-Bu-	85
10	$Me_2C(OH)Et$	68	$Me_2(Et)C$-	82
11	$CH_2=CH-CH_2OH$	69	$CH_2=CH-CH_2$-	62⁎
12	$PhCH=CH-CH_2OH$	65	$PhCH=CH-CH_2$-	54⁎

⁎ produits secondaires : siloxane et éther-oxyde - Cas particuliers : essais 11 et 12 ; les pourcentages en siloxane et éthers-oxydes sont nettement plus élevés pour ces deux alcools du fait de la fragilité, dans ce milieu, des alcoxysilanes formés.

⁎⁎ rendements calculés par rapport au disilane transformé qui constitue environ 95 % du disilane initial.

TABLEAU XXVIII

Obtention d'hydrogénosilanes et d'alcoxysilanes par action d'alcools sur divers disilanes

(catalyseur : Na)

Essai N°	Disilane	Alcool	Dérivés[*] siliciés[**] formés			
			hydrogénosilane	Rdt %	alcoxysilane	Rdt %
13	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	MeOH	$HSiEt_2Me$	62	$MeEt_2SiOMe$	76
14	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	n-BuOH	$HSiEt_2Me$	65	$MeEt_2On-Bu$	87
15	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	t-BuOH	$HSiEt_2Me$	60	$MeEt_2SiOt-Bu$	35
16	$Et_3Si-SiEt_3$	n-BuOH	$HSiEt_3$	55	$Et_3SiOn-Bu$	82
17	$Et_3Si-SiEt_3$	t-BuOH	$HSiEt_3$	48	$Et_3SiOt-Bu$	82
18	$Me_3Si-SiPh_3$	EtOH	$HSiMe_3$ $HSiPh_3$	0 15	Me_3SiOEt Ph_3SiOEt	78 40
19	$Me_3Si-SiPh_3$	n-BuOH	$HSiMe_3$ $HSiPh_3$	0 12	Me_3SiOBu Ph_3SiOBu	72 32

[*] produits secondaires : siloxane et éther-oxyde

[**] rendements calculés par rapport au disilane transformé

réactionnel à cette température et peut être recueilli sur la cuve à eau. Dans ce cas, avec le méthanol par exemple, intervient la réaction :

$$Me_3Si\text{-}SiMe_3 + MeOH \xrightarrow[\substack{HMPT \\ 80\text{-}90°C}]{\varepsilon Na} HSiMe_3 + Me_3SiOMe$$

Ainsi, du fait de son élimination dès sa formation, le triméthylsilane est isolé avec des rendements particulièrement élevés (tableau XXVII).

Dans les autres cas, (tableau XXVIII), on ne peut éviter qu'une partie de l'hydrogénosilane formé ne réagisse avec l'alcool, en présence du catalyseur, pour conduire à l'alcoxysilane correspondant.

Les autres hydrogénosilanes, excepté $HSiPh_3$, sont isolés au cours de la distillation réalisée après avoir eu soin de séparer du milieu final le sodium qui subsiste.

Notons qu'avec le triméthyl-1,1,1 triphényl disilane, $Me_3Si\text{-}SiPh_3$, (essais 18 et 19) nous ne décelons pas de dégagement de triméthylsilane, $HSiMe_3$ et nous n'obtenons comme hydrogénosilane que du triphénylsilane, $HSiPh_3$ d'ailleurs avec un faible rendement car il réagit rapidement sur l'alcool pour donner Ph_3SiOR.

Les rendements des alcoxysilanes obtenus à partir des alcools allylique (essai 11)et cinnamique (essai 12) sont légèrement inférieurs à ceux observés dans les autres cas car ces alcoxysilanes, comme nous l'avons vérifié, sont peu stables dans ce milieu et donnent un mélange de siloxane et d'éther-oxyde :

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2OSiMe_3 \xrightarrow[\substack{HMPT \\ 80\text{-}90°C}]{\varepsilon Na} (RCH{=}CH\text{-}CH_2)_2O + Me_3Si\text{-}O\text{-}SiMe_3$$

On observe même la formation de résidus, particulièrement dans le cas de l'alcool cinnamique, ce qui pourrait provenir de la formation d'un énoxysilane $PhCH_2CH{=}CH\ OSiMe_3$ qui se décompose très facilement dans ce milieu. En série carbonée dans des conditions analogues à celles que nous employons il a d'ailleurs été montré (141) que les éthers-oxydes cinnamiques $PhCH{=}CH\text{-}CH_2OR$ ($R = Et, n\text{-}C_7H_{15}$) se transposent aisément en éthers vinyliques $PhCH_2\text{-}CH{=}CHOR$ mais

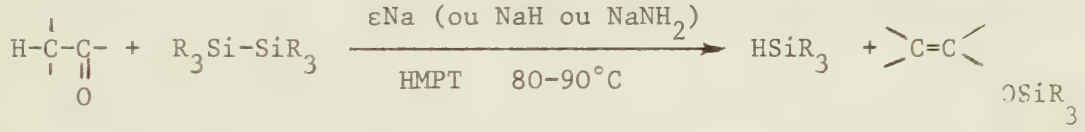
ici, contrairement aux énoxysilanes, se révèlent stables dans les conditions utilisées.

Il est à noter aussi que quelle que soit la classe de l'alcool, la réaction semble se faire,à peu près, aussi rapidement (quelques minutes). De même, du point de vue de la durée de la réaction, il n'apparaît guère de différence entre les quatre disilanes que nous avons utilisés.

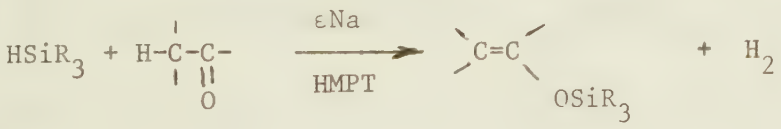
B - Action des cétones énolisables (voir partie expérimentale page 152)

Si nous avions relevé quelques travaux concernant des réactions d'alcools sur des disilanes particuliers, par contre nous n'avons pas noté, jusqu'ici, de travaux concernant l'action de cétones sur des disilanes.

Dans les conditions où nous opérons (sodium, HMPT) nous avons observé la scission de la liaison Si-Si du disilane avec formation d'un hydrogénosilane et d'un énoxysilane (tableaux XXIX et XXX).



On constate, comme dans le cas des alcools, que les rendements en triméthylsilane tableau XXIX sont nettement supérieurs à ceux des autres hydrogénosilanes, du fait que $HSiMe_3$ se dégage dès sa formation ; tel n'est pas le cas des autres hydrogénosilanes tableau XXX qui restent dans le milieu et réagissent comme l'ont montré R. BOURHIS et E. FRAINNET, dans les conditions employées avec les cétones pour donner un énoxysilane et de l'hydrogène.



Les énoxysilanes formés se révèlent nettement plus fragiles que les alcoxysilanes et leur isolation est fortement tributaire de la méthode employée pour réaliser l'opération. Aussi avons-nous été amenés à introduire des variantes dans le mode opératoire qui ont entrainé de profondes modifications dans les résultats.

1) - Méthode I - tableaux XXIX et XXX

Cette méthode est celle employée pour les alcools.

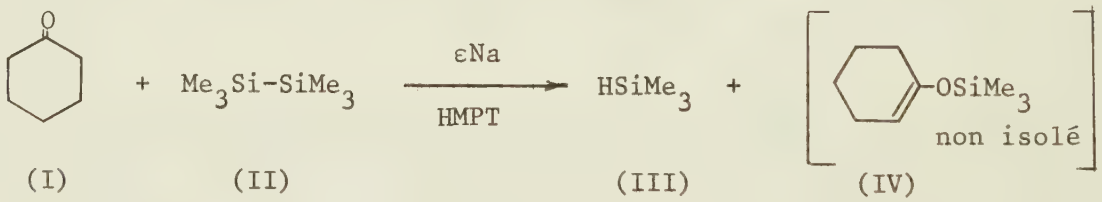
Nous avons effectué la réaction en ajoutant goutte à goutte 0,1 M de cétone à 0,1 M de disilane dans 10 g de HMPT en présence d'une quantité catalytique de sodium (t = 90°).

Le potassium peut aussi servir de catalyseur, par contre le lithium, le magnésium ou le calcium ne conviennent pas.

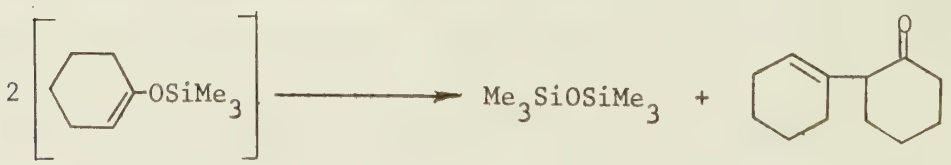
On peut remplacer le sodium par de l'hydrure ou de l'amidure de sodium, cependant la réaction se révèle moins facile.

Avec cette première méthode, l'énoxysilane formé, excepté dans le cas de l'action de la cyclohexanone sur Et_6Si_2 (essai 10), n'a pas pu être isolé et donne du siloxane et des produits lourds.

Ainsi,par exemple, dans le cas de la réaction de la cyclohexanone (I) avec l'hexaméthyldisilane (II) on isole seulement $HSiMe_3$ (III) Me_6Si_2O (V) et de la (cyclohexène-1 yl)-1 cyclohexanone-2 (VI).



(I) (II) (III) (IV)



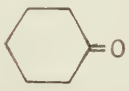
(IV) (V) (VI)

Nous avons vérifié que l'énoxysilane (IV), préparé par une autre voie, conduisait facilement dans le HMPT, en présence de faibles quantités de sodium, à (V) et (VI).

On constate, comme dans le cas des alcools, que les rendements pour le triméthylsilane sont nettement supérieurs à ceux des autres hydrogénosilanes

TABLEAU XXIX

Action de cétones sur l'hexaméthyldisilane
méthode I

Essai N°	Cétone	Dérivés* siliciés formés	$R\frac{dt}{}$ % (**) catalyseur		
			Na	NaH	$NaNH_2$
1	MeCOMe	Me_3SiH	65	69	72
		Me_6Si_2O	80	82	78
2	MeCOi-Pr	Me_3SiH	55		58
		Me_6Si_2O	72		75
3	MeCOt-Bu	Me_3SiH	50	48	
		Me_6Si_2O	75	75	
4		Me_3SiH	72	75	78
		Me_6Si_2O	85	83	84
5		Me_3SiH	66	68	65
		Me_6Si_2O	83	88	83
6***	$MeCOCH_2Ph$	Me_3SiH	8	4	4
		Me_6Si_2O	10	9	8
7***	MeCOPh	Me_3SiH	45		
		Me_6Si_2O	48		

* produits non siliciés : produits lourds par exemple avec la cyclohexanone (essai 5) : (cyclohexène-1yl)-1 cyclohexanone-2

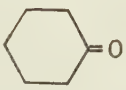
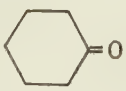
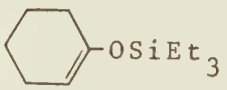
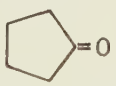
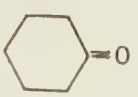
** rendements calculés par rapport au disilane transformé qui constitue environ 95 % du disilane initial

*** rendements calculés par rapport au disilane initial

TABLEAU XXX

Action de cétones sur des disilanes

méthode I

Essai N°	Disilane	Cétone	Dérivés[¤] siliciés formés	Rdt % (¤¤) catalyseur		
				Na	NaH	$NaNH_2$
8	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	MeCOMe	$MeEt_2SiH$	45	48	
			$(MeEt_2Si)_2O$	82	81	
9	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$		$MeEt_2SiH$	47	50	52
			$(MeEt_2Si)_2O$	85	84	87
10	$Et_3Si-SiEt_3$		Et_3SiH	42		
			Et_6Si_2O	75		
				8		
11	$Me_3Si-SiPh_3$		Me_3SiH	0		
			Ph_3SiH	31		
			Me_6Si_2O	86		
			Ph_6Si_2O	30		
12	$Me_3Si-SiPh_3$		Me_3SiH	0		
			Ph_3SiH	33		
			Me_6Si_2O	86		
			Ph_6Si_2O	30		

¤ autres dérivés : produits lourds non siliciés

¤¤ rendements calculés par rapport au disilane transformé

du fait que $HSiMe_3$ se dégage du milieu, dès sa formation.

Les autres hydrogénosilanes sont isolés, sauf $HSiPh_3$, au cours de la distillation réalisée après avoir eu soin de séparer du milieu final le sodium qui subsiste.

Les rendements sont à peu près équivalents quel que soit le catalyseur employé (Na, NaH ou $NaNH_2$). Il faut toutefois remarquer la réactivité plus faible des cétones renfermant un groupe phényle (essais 6 et 7).

Notons aussi l'absence de $HSiMe_3$ lors de la scission de $Me_3Si\text{-}SiPh_3$ (essais 11 et 12).

2) - Méthode II

Devant l'impossibilité d'obtenir l'énoxysilane par la méthode précédente, nous avons modifié le mode opératoire de la façon suivante :

- réaction effectuée sous argon en partant de quantités molaires doubles de disilane par rapport à celles de la cétone (t = 90°).

- dilution du milieu réactionnel dans le pentane dès la fin de l'addition goutte à goutte de la cétone sur le mélante disilane/HMPT.

- avant distillation élimination du HMPT de la phase organique par traitement par de l'eau.

En opérant dans ces conditions nous avons pu obtenir les énoxysilanes avec un rendement de 40 % en moyenne, (tableaux XXXI à XXXIV).

Notons qu'avec les cétones dissymétriques MeCOEt, MeCO i-Pr, EtCO i-Pr, O-méthylcyclohexanone, nous observons pour les groupes CH, CH_2 et CH_3 l'ordre de réactivité croissant suivant :

$CH_2 < CH_3$ (essais 2, 15, 16)

$CH < CH_3$ (essai 4)

$CH < CH_2$ (essais 5, 9, 21)

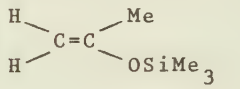
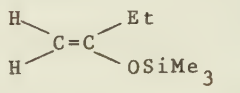
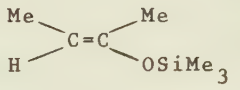
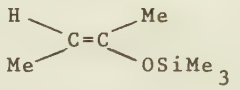
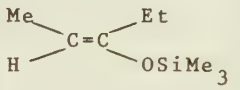
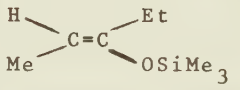
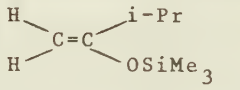
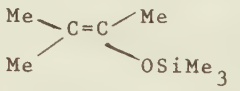
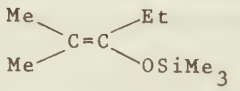
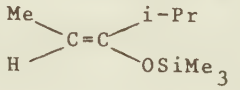
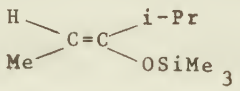
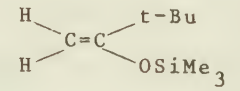
soit finalement $CH < CH_2 < CH_3$

En ce qui concerne l'obtention d'hydrogénosilanes, comme dans le cas précédent, nous remarquerons que le triméthylsilane est l'hydrogénosilane

TABLEAU XXI

Action de cétones sur l'hexaméthyldisilane ;

méthode II

Essai N°	Cétone	Produits* siliciés** formés				
		Me_3SiH	Me_6Si_2O	énoxysilanes		
		R^{dt} % **	R^{dt} % **	R^{dt} % **	formules	% diff. isomères
1	MeCOMe	73	63	35		100
2	MeCOEt	69	57	40		60
						22
						18
3	EtCOEt	65	40	54		53
						47
4	MeCOi-Pr	65	61	33		58
						42
5	EtCOi-Pr	68	45	50		14
						46
						40
6	MeCOt-Bu	68	62	32		100

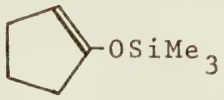
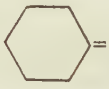
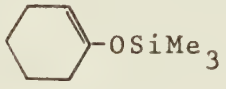
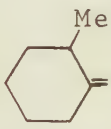
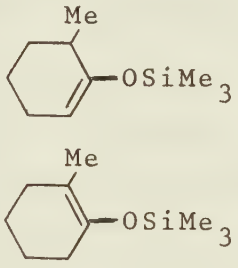
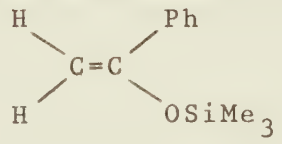
* Produits secondaires : dérivés de condensation dont les pourcentages parfois élevés varient avec ceux du siloxane

** Rendements calculés par rapport au disilane transformé

TABLEAU XXXII

Action de cétones sur l'hexaméthyldisilane

méthode II

Essai N°	Cétone	Produits siliciés* formés				
		Me_3SiH Rdt** %	Me_6Si_2O Rdt** %	énoxysilanes		
				Rdt % **	formule	% diff. isomères
7		65	53	42		100
8		64	50	43		100
9		63	43	44		65 35
10	$MeCOCH_2Ph$	8	15	0	-	-
11	MeCOPh	8	15	12		100

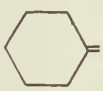
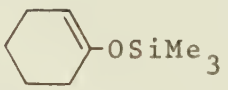
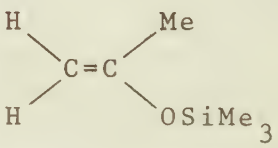
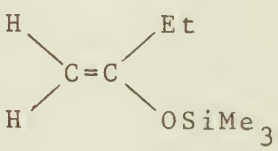
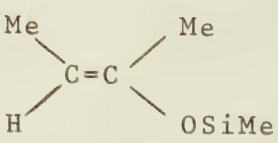
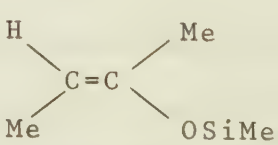
* autres dérivés : produits lourds non siliciés

** rendements calculés par rapport au disilane transformé

TABLEAU XXXIII

Action de cétones sur le triméthyl-1,1,1 triphényldisilane, $Me_3Si-SiPh_3$

méthode II

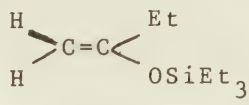
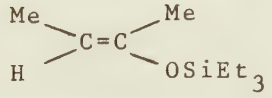
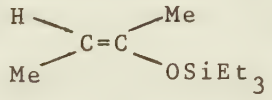
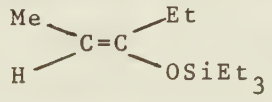
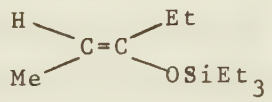
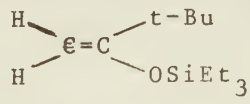
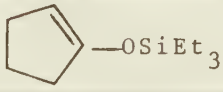
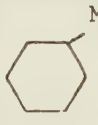
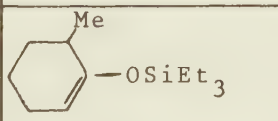
N° essai	Cétone	Produits[*] siliciés[**] formés						
		Me_3SiH Rdt %	Ph_3SiH Rdt %	Me_6Si_2O Rdt %	Ph_6Si_2O Rdt %	enoxysilanes		
						Rdt %	formules	% diff. isom.
12		0	12	55	80	41		100
13		0	14	53	74	38		100
14	MeCOMe	0	14	55	73	37		100
15	MeCOEt	0	15	50	75	41		63
								21
								16

[*] autres dérivés : produits lourds non siliciés

[**] rendements calculés par rapport au disilane transformé

TABLEAU XXXIV

Action de cétones sur l'hexaéthyldisilane ;
méthode II

Essai N°	Cétone	Produits siliciés formés ⁂ ⁂⁂				
		Et_3SiH R^{dt} %	Et_6Si_2O R^{dt} %	énoxysilanes		
				R^{dt} %	formules	% diff. isomères
16	MeCOEt	35	51	45		60
						23
						17
17	EtCOEt	38	38	58		54
						46
18	MeCOt-Bu	35	55	37		100
19		34	52	45		100
20		37	46	51		100
21		33	42	54		54
						46

⁂ autres dérivés : produits lourds non siliciés

⁂⁂ rendements calculés par rapport au disilane transformé

qui est obtenu avec les meilleurs rendements. Toutefois il est à signaler qu'avec le triméthyl-1,1,1 triphényldisilane, $Me_3Si-SiPh_3$ nous n'observons toujours pas de dégagement de $HSiMe_3$ (essais 12 à 15).

3) - Méthode III

Afin d'essayer d'améliorer les rendements en énoxysilane, nous avons été amené à modifier à nouveau le mode opératoire de la manière suivante :

Nous avons tout d'abord mélangé la cétone et l'hexaméthyldisilane dans le HMPT et nous avons porté ce mélange, sans catalyseur à 90°. Cette température étant atteinte, nous avons alors introduit le sodium.

Dès la fin du dégagement gazeux (environ 1 minute) nous avons dilué le mélange avec du pentane puis nous l'avons traité selon le mode opératoire de la deuxième méthode. Nous avons rassemblé dans le tableau XXXV l'ensemble des résultats ainsi obtenus.

Nous constatons tout d'abord que les rendements en $HSiMe_3$ ou en énoxysilane sont supérieurs d'environ 5 % à ceux donnés par la deuxième méthode.

Notons aussi qu'avec des cétones dissymétriques (essais 2, 4, 5, 8) l'ordre de réactivité croissante est cette fois le suivant :

$CH_3 < CH_2$ (essai 2)

$CH_3 < CH$ (essai 4)

$CH_2 < CH$ (essai 8 et à un degré moindre essai 5)

d'où finalement, en général :

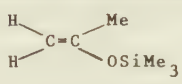
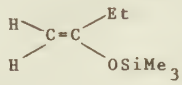
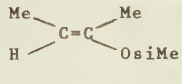
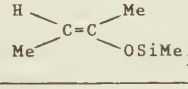
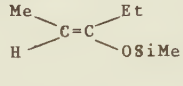
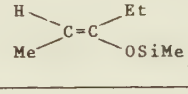
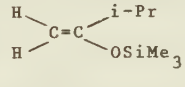
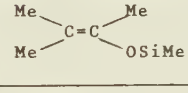
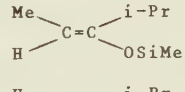
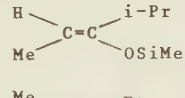
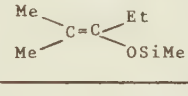
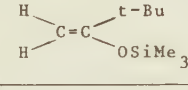
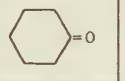
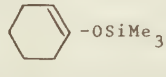
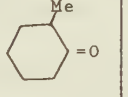
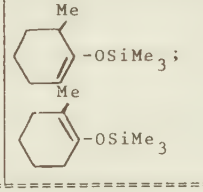
$CH_3 < CH_2 < CH$

Cet ordre est exactement l'inverse de celui trouvé dans la méthode précédente. Cela correspond à des variations très nettes, pour les pourcentages des différents isomères obtenus suivant la méthode employée II ou III (tableau XXXVI).

TABLEAU XXXV

Action de cétones sur l'hexaméthyldisilane ;

méthode III

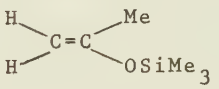
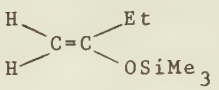
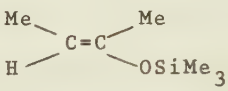
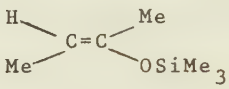
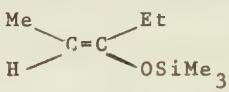
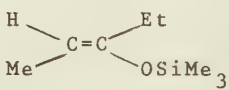
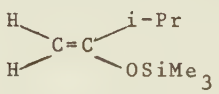
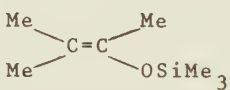
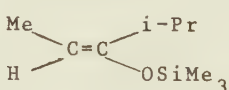
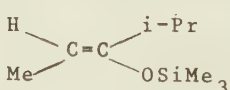
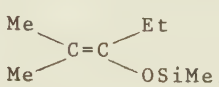
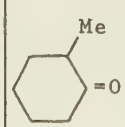
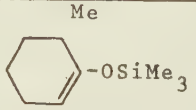
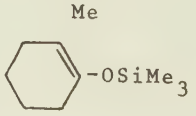
Essai N°	Cétone	Me_3SiH R^{dt} %	Produits[*] siliciés[**] formés			
			Me_6Si_2O R^{dt} %	énoxysilanes		
				R^{dt} %	formules	% diff. isomères
1	MeCOMe	75	60	35		100
2	MeCOEt	74	50	45		60
						22
						18
3	EtCOEt	68	45	48		53
						47
4	MeCOi-Pr	73	51	41		68
						32
5	EtCOi-Pr	72	44	45		46
						40
						14
6	MeCOt-Bu	72	44	37		100
7		65	45	45		100
8		68	40	48		23
						77

[*] autres dérivés : produits lourds non siliciés

[**] rendements calculés par rapport au disilane transformé

TABLEAU XXXVI

Comparaison des résultats obtenus avec l'hexaméthyldisilane pour la préparation des énoxysilanes par les méthodes II et III

Essai N°	Cétone	Enoxysilanes			% diff. isomères	
		Rendements %		formules		
		Méthode II	Méthode III		Méthode II	Méthode III
1	MeCOMe	35	35		100	100
2	MeCOEt	40	45		60	19
					22	23
					18	58
3	EtCOEt	44	48		53	40
					47	60
4	MeCOi-Pr	33	41		68	19
					32	81
5	EtCOi-Pr	37	45		46	16
					40	29
					14	55
6		48	48		65	23
					35	77

C - Discussion

Nous venons de voir, dans le présent chapitre, qu'en présence de quantités catalytiques de sodium, les disilanes sont scindés par les alcools ou les cétones en milieu HMPT.

Nous allons à présent discuter les résultats obtenus en essayant, tout d'abord, de préciser le mode de propagation de ces réactions et en cherchant à interpréter, ensuite, les différentes orientations observées lors de la formation d'énoxysilanes.

1) - Mode de propagation des réactions

H. NORMANT et al. , dès 1962 (145), signalaient les propriétés remarquables du HMPT comme solvant pour les réactions organomagnésiennes. Puis, en 1964 (146), ces auteurs découvraient que les métaux alcalins (Li, Na et K) peuvent se dissoudre dans le HMPT. Ils observèrent (147) aussi certaines propriétés chimiques remarquables de ces solutions (action sur les halogénures (148), les cétones (149), les éthers-oxydes (150)...).

Une étude R.P.E. de ces solutions de métaux alcalins dans le HMPT permit à H. NORMANT et al. (151) de mettre en évidence un pic sans structure fine. Par contre, d'autres auteurs (152) observèrent un structure fine pour le pic et conclurent à la formation d'anions-radicaux du type $(Me_2N)_3PO^{\bar{\cdot}}$. Par la suite, on s'est aperçu que ces solutions avaient évolué. En fait, comme l'avaient observé H. NORMANT et al., les solutions fraîchement préparées sont paramagnétiques et donnent un signal sans structure fine. Ce signal est voisin de celui donné par les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide g = 2,0021 dans HMPT (153) ; 2,0018 dans NH_3 (154) (155) .

Il semble donc que l'on ait affaire, au début de la réaction, à un électron solvaté dans le milieu.

Ces solutions sont instables car, si on élimine le métal, elles se décolorent rapidement. D'autre part,l'action du métal sur le solvant conduit, au bout de quelques heures à la température ambiante, à la formation de l'anion-radical $(Me_2N)_3PO^{\bar{\cdot}}$ (147). Cet anion-radical pourrait être en équilibre avec un dianion $(Me_2N)_3PO^{2-}$ (147).

Ces réactions secondaires ont été pratiquement éliminées étant donné les méthodes que nous avons employées.

Dans les méthodes (I) et (II), dès que l'on ajoute le sodium sur le mélange disilane/HMPT, on chauffe éventuellement (80-90°), et on additionne le réactif antagoniste (alcool ou cétone) ; dans la méthode (III), le catalyseur est ajouté en dernier. (tableau XXXVII).

La réaction est rapide, excepté dans un cas tel que celui de la méthylbenzylcétone.

Nous avons, par ailleurs, pu constater que les réactions habituelles n'ont pas lieu quand on emploie des solutions Na/HMPT vieillies par un chauffage à 80° durant 7 heures.

Il apparaît donc que la scission des disilanes que nous avons observée est attribuable à l'intervention d'espèces présentes dans les solutions fraîches de Na/HMPT.

Rappelons que des quantités extrêmement faibles de sodium sont consommées au cours de la réaction ; en effet, bien que l'on emploie très peu de ce catalyseur, on le retrouve en très grande partie en fin de réaction, malgré la présence, dans le milieu, de réactifs (alcool ou cétone) susceptibles de réagir sur lui.

En ce qui concerne la propagation de nos réactions, nous envisagerons deux types généraux qui se distinguent par leur mode de déclenchement.

a) Premier type d'évolution

Il est naturel de considérer qu'en présence de sodium, l'alcool va former, inévitablement, un anion alcoolate ; le caractère nucléophile de RO^- étant exalté dans le HMPT (159), cet anion attaquerait très facilement le disilane en donnant un silanion :

$$RO^- + \gtrless Si\text{-}Si \lessgtr \longrightarrow ROSi \lessgtr + \gtrless Si^-$$

RO^- = anion alcoolate

Le silanion ainsi formé réagirait très vite sur une autre molécule d'alcool

T A B L E A U XXXVII

Tableau récapitulatif des méthodes employées lors de l'action de cétones sur des disilanes en milieu HMPT en présence de sodium

	Méthode I	Méthode II	Méthode III
- Barbotage d'argon dans les solutions avant la réaction.....	non	oui	oui
- Réaction effectuée en atmosphère d'argon.....	non	oui	oui
- Addition du catalyseur (ε Na).....	au départ avant chauffage	au départ avant chauffage	dès que la température atteint 90°
- disilane/cétone	1/1	2/1	2/1
- Mode d'addition de la cétone sur le mélange disilane/cétone.....	goutte à goutte	goutte à goutte	en totalité au départ avant chauffage
- Température de réaction.....	chauffage pour porter les produits à 90° ; cette température est ensuite maintenue par le dégagement de chaleur du à la réaction.	chauffage pour porter les produits à 90°. Cette température est ensuite maintenue par le dégagement de chaleur du à la réaction.	chauffage pour porter les produits à 90°. Puis, après addition du catalyseur, refroidissement.
- Addition en fin de réaction de pentane.....	non	oui	oui
- Extraction du HMPT par l'eau avant distillation.....	oui (parfois)	oui	oui
- Durée de la réaction pour 0,1 M de cétone (temps de chauffage préliminaire non compris).	5 minutes	5 minutes	$\leqslant$ 1 minute

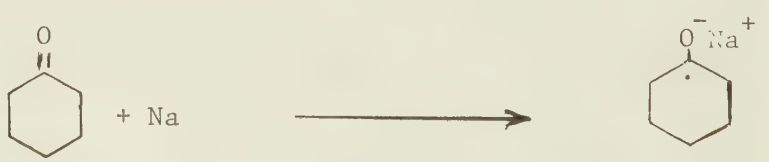
pour engendrer de l'hydrogénosilane, $HSi\lesseqgtr$, et un nouvel anion alcoolate ; ainsi la propagation de la réaction serait assurée sans nouvelle consommation de sodium .

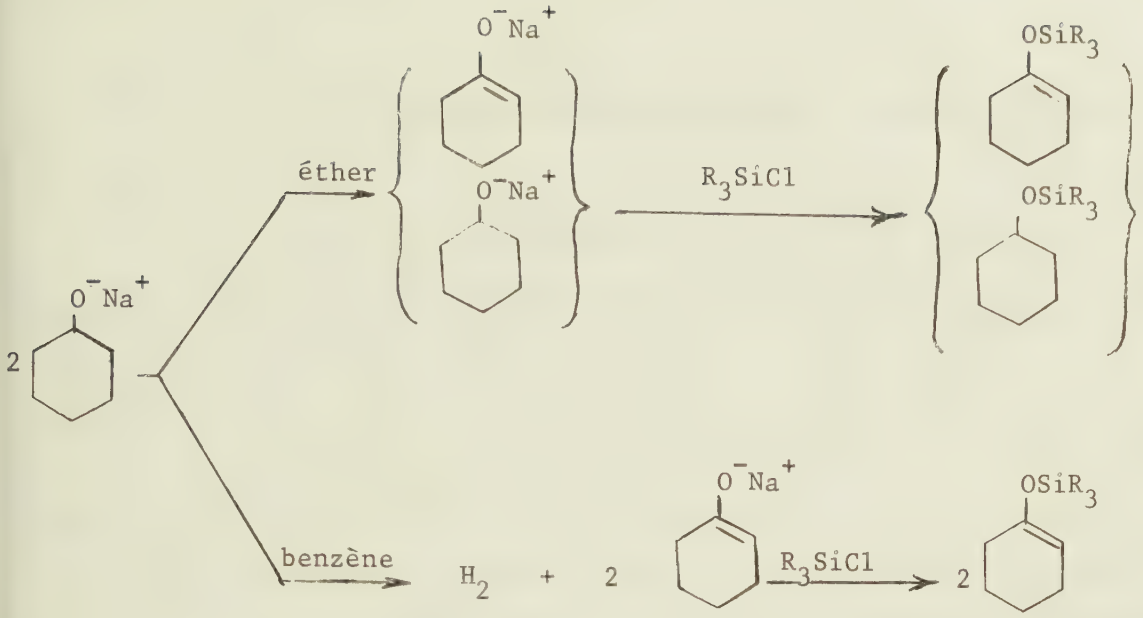
$$\gtreqless Si^- + R\text{-}OH \longrightarrow HSi\lesseqgtr + RO^-$$

Avec les alcools, la réaction se fait facilement à température ordinaire, et nous avons vérifié que l'on pouvait employer à la place du sodium, comme catalyseur, de faibles quantités d'alcoolates (H. SAKURAI et al. (143) avaient développé, dans des travaux à peine postérieurs aux nôtres, des recherches, à l'objectif nettement différent où ils réalisaient la scission de l'hexaméthyldisilane par des quantités massives d'éthanolate de sodium).

Par ailleurs, nous avons observé que,lorsque nous opérions à chaud, il était nécessaire d'employer des quantités d'alcoolate plus de 10 fois supérieures à celles que nous avions utilisées dans les essais tests faits à température ordinaire ; il paraît donc vraisemblable,qu'à chaud, des réactions secondaires doivent intervenir (peut-être entre l'alcoolate et le HMPT).

Dans le cas de l'action des cétones sur les disilanes on peut envisager que la réaction est déclenchée par la formation,à partir de la cétone, d'un radical-anion qui serait aussitôt suivie de sa transformation en anions énolates, et éventuellement alcoolates, comme l'ont proposé K. RÜLMANN et al. (144) pour expliquer l'action du triméthylchlorosilane sur la cyclohexanone en présence de sodium ; ces auteurs envisagent que,dans l'éther, le radical-anion se dismuterait en anions alcoolate et énolate, tandis que dans le benzène il y aurait seulement dégagement d'hydrogène et formation de l'anion énolate :





Quoi qu'il en soit, dans notre cas, le ou les anions formés entraîneraient ensuite la scission du disilane avec formation de $\geq Si^-$ qui assurerait la propagation de la réaction :

$$\rho O^- + \geq Si\text{-}Si \leq \longrightarrow \rho OSi \leq + \geq Si^-$$

ρO^- = anion(s) énolate(s) (ou alcoolate)

$$\geq Si^- + \text{cétone} \longrightarrow HSi \leq + \text{anion(s) énolate(s)}$$

(ou énol)

$$\text{anion(s) énolate(s)} + \geq Si\text{-}Si \leq \longrightarrow \text{énoxysilane(s)} + \geq Si^-$$

Ici encore, la propagation de la réaction est assurée sans nouvelle consommation de sodium. Cette propagation faisant intervenir finalement la scission du disilane par des anions énolates, eux-mêmes formés par action du silanion sur la cétone, nous prévoyons que, les cétones possédant un hydrogène moins acide et étant souvent plus encombrantes que les alcools, la formation de l'anion énolate sera plus difficile que celle d'un anion alcoolate et la réaction devra être moins facile avec les cétones qu'avec les alcools, d'autant plus que la conjugaison, qui peut intervenir dans l'anion, doit diminuer la réactivité de cet anion. C'est ce que nous avons observé puisque, dans le cas des cétones, la réaction n'a lieu qu'à chaud ; par ailleurs, le très faible taux de transformation de la méthylbenzylcétone semble pouvoir être attribué à la présence d'une forte conjugaison dans l'anion énolate normalement formé, $MeC{=}CHPh$, la délocalisation de la charge

pouvant très fortement diminuer la réactivité de cet anion.

b) Deuxième type d'évolution

Etant donné que le sodium en présence de HMPT entraîne l'apparition d'électrons solvatés, on peut se demander s'il ne convient pas d'envisager que la propagation de la réaction soit déclenchée par la capture d'un électron par le disilane.

En fait, on ne connaît guère de réactions de scission de disilanes par voie radicalaire (135), remarquons à ce sujet que les différentes tentatives que nous avons réalisées dans ce sens se sont toujours soldées par des échecs.

Cependant, l'affinité électronique de l'atome de silicium étant assez élevée : (1,63 eV (156) au lieu de 1,13 eV (157) pour le carbone, 1,43 eV (158) pour l'oxygène et 1,10 eV (179) pour le groupe $\rangle C = O$ dans les cétones aromatiques),on peut se demander si les disilanes ne présentent pas une certaine affinité électronique à la faveur de la présence des orbitales d vacantes du silicium. Si tel était le cas, un électron solvaté, engendré par le système Na/HMPT, pourrait être capté par le disilane, ce qui pourrait entraîner la scission de la liaison Si-Si avec apparition d'un radical silyle et d'un silanion :

$$\geq Si\text{-}Si \leq \xrightarrow{e^-} \geq Si^- + \geq Si.$$

Mais ce processus ne peut constituer qu'une phase de déclenchement de ces réactions par le silanion. On ne peut pas en effet retenir l'hypothèse qu'ensuite, à partir du radical silyle, puissent s'installer des réactions en chaîne capables d'interpréter nos résultats. On est donc obligé de supposer que le radical silyle qui serait ainsi formé capterait très rapidement un autre électron solvaté avant d'avoir pu réagir sur les molécules présentes dans le milieu.

Nous n'avons d'ailleurs jamais décelé de produits réactionnels attribuables à des réactions faisant intervenir un radical silyle intermédiaire.

Ainsi, on n'a jamais mis en évidence aucune des réactions suivantes, que l'on attendrait si le radical silyle était engendré en quantités non négligeables et avait une durée suffisante:

- duplication conduisant à un nouveau disilane :

Ce type de réaction ne paraît pas intervenir car, lorsque nous opérons avec un disilane dissymétrique, pris en excès, par rapport au réactif antagoniste (ROH) nous ne trouvons pas trace de disilanes symétriques.

- capture d'un hydrogène pris au HMPT avec formation d'un hydrogénosilane :

En fait, en prenant l'acétone hexadeutériée $D_3C-CO-CD_3$, nous avons obtenu SiD exempt de SiH ; si le radical silyle se forme, il ne capte donc pas l'hydrogène au solvant.

- action sur les alcools :

Supposer que le radical réagit avec l'alcool antagoniste revient à supposer possible l'une des étapes suivantes :

$$\geqslant Si^{\bullet} + ROH \begin{cases} \rightarrow RO^{\bullet} + \geqslant SiH \\ \rightarrow H^{\bullet} + \geqslant SiOR \end{cases}$$

or, le caractère endothermique de l'une et l'autre de ces évolutions rend leur éventualité peu vraisemblable.

- action sur les cétones :

Si le radical silyle attaquait une molécule de cétone, on s'attendrait à l'intervention de réactions variées : à côté des énoxysilanes on devrait observer la formation de dérivés de duplication et de dismutation. La nature des produits obtenus ne justifie pas une telle hypothèse ; de plus, les cétones non énolisables devraient réagir en donnant des dérivés en $\geqslant \underset{\underset{OSi\leqslant}{|}}{C}-Si\leqslant$ ce qui n'est pas le cas.

Finalement, on ne peut pas supposer de propagation de la réaction par $\geqslant Si.$ et on est ammené à retenir une propagation par

$\geq Si^-$ de sorte que l'hypothèse de la capture, par les disilanes, d'un électron au système Na/HMPT ne peut concerner qu'une phase initiale de déclenchement, $\geq Si^-$ formé pouvant ensuite, comme nous l'avons vu plus haut (§ a), se régénérer dans le milieu.

c) Conclusion

Il résulte de ce qui précède que la réaction du disilane avec les alcools ou les cétones, en présence du Na dans le HMPT, fait intervenir, après le déclenchement de l'évolution, d'une part des anions $\geq Si^-$ et, d'autre part, des anions alcoolates selon le type de réaction considéré, ce que nous schématiserons par l'équation suivante :

$$\geq Si^- + (\rho O)\text{-}H \longrightarrow H\,Si \leq + \rho O^-$$

alcool ou cétone ou énol(s) — anion(s) alcoolate ou énolate(s)

$$\rho O^- + \geq Si\text{-}Si \leq \longrightarrow \geq SiO\rho + \geq Si^- \longrightarrow \text{etc...}$$

Ce mécanisme paraît compatible avec l'ensemble de nos résultats.

L'orientation de la scission dans le cas de $Me_3Si\text{-}SiPh_3$, qui ne donne pas trace de $HSiMe_3$, ni en présence d'alcool ni en présence d'une cétone, semble pouvoir être attribuée à une facilité plus grande de formation de l'anion Ph_3Si^-, d'ailleurs plus stable que l'anion Me_3Si^- (4). La propagation de la réaction ferait donc intervenir l'étape :

$$Me_3Si\text{-}SiPh_3 \longrightarrow \rho OSiMe_3 + Ph_3Si^-$$

(ρO^- attaque $Me_3Si\text{-}SiPh_3$)

2) - Interprétation des orientations observées dans la formation d'énoxysilanes

Nous avons vu (§ B), page 85 à 96) que lorsque la réaction

est effectuée avec des cétones qui peuvent donner différents énoxysilanes, l'orientation de la réaction dépend de façon très nette de la méthode employée (Méthodes II et III).

Nous remarquerons, en préliminaire, une différence fondamentale entre ces deux méthodes (tableau XXXVII). Au cours des opérations réalisées avec la méthode (II), la cétone est ajoutée progressivement ; étant donné la rapidité assez grande de la formation des énoxysilanes, il est permis de penser que la concentration en cétone est à tout moment faible. Au contraire, quand on opère selon la méthode (III), on ajoute le catalyseur au mélange de cétone et de disilane ; les anions énolates formés se trouvent donc en présence d'un excès de cétone au cours de la majeure partie de la réaction. Comme nous allons le voir, cette différence paraît suffire pour interpréter les résultats différents observés selon la méthode utilisée.

a) Rappel et analyse de données bibliographiques

De façon générale, pour élucider les réactions qui font intervenir les anions énolates, il convient de distinguer deux aspects :

Tout d'abord, les facteurs qui influencent la formation des énolates (160 à 165).

α) formation des énolates

D'après les travaux de D. CAINE (160) et de H.O. HOUSE (161) (163) (164) (165) deux cas sont à considérer à propos de la formation d'énolates alcalins : contrôle cinétique et intervention d'un équilibre.

α-1) contrôle cinétique

Quand l'énolate est formé dans des conditions telles qu'il ne reste pas en présence de la cétone initiale, l'orientation de l'énolisation fait intervenir préférentiellement l'atome de carbone le moins substitué.

D'après D. CAINE (160), l'orientation de l'énolisation ne dépendrait pas du solvant (DME,DMSO ou THF) non plus que de la basicité de l'agent attaquant si celui-ci est suffisamment basique.

L'orientation de l'énolisation est ici sous contrôle cinétique et correspond à l'attaque la moins gênée par des facteurs stériques ; de plus, ce qui ne peut être que favorable, le caractère positif de l'atome d'hydrogène, concerné par la réaction, se trouve alors, le moins atténué par les effets donneurs d'électrons des substituants alkyles. Finalement, l'énolisation se fera, dans ces conditions, de préférence du côté du groupe CH_3 plutôt que du côté d'un groupe CH_2 lui-même privilégié par rapport à un groupe CH :

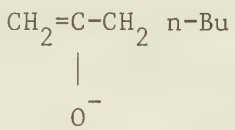
$$CH_3 \quad > \quad CH_2 \quad > \quad CH$$

Nous noterons, aussi que l'anion énolate conjugué, ainsi formé, se trouve être, en même temps, avec cette orientation, celui pour lequel le caractère de carbanion est le moins défavorisé puisque l'ordre de stabilité des carbanions décroit de façon générale dans le sens :

$$-\bar{C}H_2 \quad > \quad \geq \bar{C}H \quad > \quad \geq \bar{C}$$

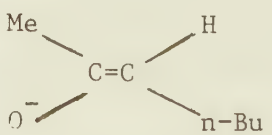
primaire secondaire tertiaire

Ainsi, H.O. HOUSE et al. (161) trouvent, dans le cas de l'heptanone-2, $MeCOCH_2$ n-Bu, que les énolates de lithium correspondants, formés sous contrôle cinétique (par action de Ph_2CLi dans DME), interviennent dans les proportions suivantes :



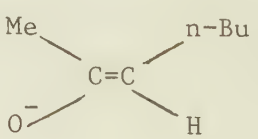
(I)

$\geq$ 70 %



(II)

$\leq$ 25 %



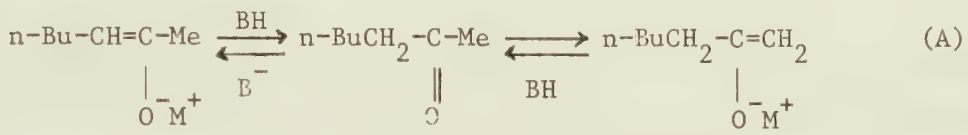
(III)

$\leq$ 5 %

Nous remarquerons de plus que, dans le couple d'isomère (II)-(III), l'énolate (III) qui fait intervenir la plus forte interférence stérique (Me et n-Bu en position cis) est celui qui se forme aussi dans la plus faible proportion.

α-2) équilibre entre anions énolates

D. CAINE (160) et H.O. HOUSE ont démontré que la présence de cétone libre, ou d'un donneur de proton HB, de pK_A, au plus, égal à celui de la cétone (∿23), était nécessaire pour qu'un équilibre s'installe entre les différentes formes énoliques avec passage par la cétone libre :



(A)

Cet équilibre s'établit assez vite à 20°, dans le DME (161) lorsque M=Na ou K. Par contre, l'utilisation du lithium conduit à des énolates pour lesquels l'équilibre est atteint beaucoup plus lentement, ce qui est peut-être attribuable au caractère plus covalent de la liaison oxygène-lithium ou à l'intervention de paires d'ions plus intimes.

Cette propriété des énolates de lithium se retrouverait dans le HMPT (162) ce qui pourrait expliquer, dans notre cas, l'absence de catalyse par le lithium.

En ce qui concerne la position de l'équilibre on peut noter les résultats suivants :

D'après D. CAINE (160), la position de l'équilibre ne dépend que très peu des cations et des solvants utilisés.

H.O. HOUSE et al. (161) (163) ont pu déterminer, dans divers cas, la position de l'équilibre entre énolates alcalins dans le DME. Ils ont trouvé ainsi les proportions suivantes des différentes formes énolates à l'équilibre :

	% énolisation du côté de (162)		
	CH_3	CH_2	CH
Heptanone-2 (161 b)	42	58	
Méthyl-2 pentanone-4 (161 a)	75	25	
Méthyl-2 pentanone-3 (161 b)		86	14
Méthyl-2 hexanone-3 (161 a)		97	3
Méthyl-2 cyclohexanone(161 a)		35	65

En série aliphatique on a donc :

$CH_3 \geqslant CH_2 > CH$

Ce résultat correspond à des carbanions primaires plus stables que les secondaires, eux-mêmes plus stables que les tertiaires.

D. CAINE et al. (160 a) interprètent le cas de la méthyl-2 cyclohexanone par la considération d'effets stériques entre le groupe méthyle et l'oxygène lié à un métal solvaté, l'interaction étant plus faible lorsque le groupe méthyle est porté par un atome de carbone sp^2.

Il nous semble que, dans le cas où l'un des anions énolates peut exister sous deux formes isomères de type cis, trans, le facteur stérique paraît pouvoir être responsable de la prédominance de l'une des formes. Dans les différents exemples d'isomérisation donnés par H.O. HOUSE et al. on note, en effet, en série aliphatique que la forme prédominante est celle qui fait intervenir le minimum d'interactions entre les groupes alkyles substituant les deux atomes de carbone sp^2 de la double liaison éthylénique.

Ainsi, dans le cas de l'heptanone-2,cité plus haut (voir page 106), lorsqu'il y a équilibre, on trouve (161) pour (I) : 52 %, pour (II) : 46 % et pour (III) : 12 %; donc,pour le couple d'isomères cis-trans, (II) prédomine sur (III) ; or, dans (II),Me est en vis à vis d'un H alors que dans (III), Me est en vis à vis d'un groupe n-Bu. De même, dans le cas de la butanone et de la méthyl-2 pentanone-3 (tableaux XXXVIII et XXXIX), on trouve, à l'équilibre, pour les couples d'anions énolates (IV) et (V) d'une part, (VII) et (VIII) d'autre part, que l'anion prédominant correspond à la forme où un groupe alkyle se trouve en vis à vis de H alors que,dans la forme défavorisée, deux groupes alkyles sont en position cis.

β) réactivité des énolates

La réactivité des formes énolates dépend de facteurs à la fois électroniques et stériques.

Du point de vue électronique, l'énolate le plus substitué par des groupes alkyles se trouve le plus chargé, le moins stabilisé et, par con-

TABLEAU XXXVIII

Réaction de la butanone $MeCH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ sur différents composés

Comparaison de nos résultats avec ceux de H.O. HOUSE

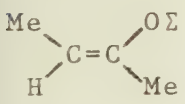
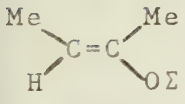
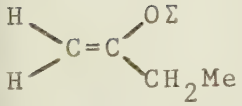
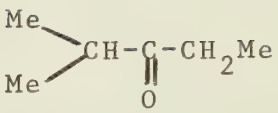
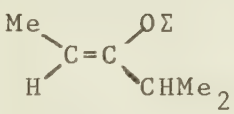
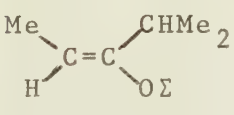
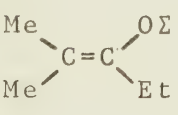
Méthode	sans équilibre de l'énolate alcalin			A l'équilibre			
	H.O. HOUSE		Méthode II	H.O. HOUSE			Méthode III
Composés	K (161)	Me_3SiCl (164)	Me_6Si_2	K (161)	$(MeCO)_2O$ (165)	Me_3SiCl (164)	Me_6Si_2
Σ	K	$SiMe_3$	$SiMe_3$	K	OCOMe	$SiMe_3$	$SiMe_3$
 IV	37	13	18	40	58	64	58
 V	9	16	22	12	23	24	23
 VI	54	71	60	48	19	12	19
CH_2/CH_3	46/54	29/71	40/60	52/48	81/19	88/12	81/19

TABLEAU XXXIX

Réaction de la méthyl-2 pentanone-3 sur différents composés



Comparaison de nos résultats avec ceux de H.O. HOUSE

Méthode	sans équilibre de l'énolate alcalin		A l'équilibre			
	H.O. HOUSE	Méthode II	H.O. HOUSE			Méthode III
composés	Me_3SiCl (164)	Me_6Si_2	K (161)	$(MeCO)_2O$ (165)	Me_3SiCl (164)	Me_6Si_2
Σ	$SiMe_3$	$SiMe_3$	K	OCOMe	$SiMe_3$	$SiMe_3$
 VII	42	40	74	42	31	29
 VIII	53	46	14	3	6	16
 IX	5	14	12	55	63	55
CH/CH_2	5/95	14/86	12/88	55/45	63/37	55/45

séquent, le plus réactif ; cet ordre de réactivité est l'inverse de celui observé en ce qui concerne l'orientation de l'énolisation, nous avons cette fois :

$$CH > CH_2 > CH_3$$

Du point de vue stérique, étant donné que les réactions que nous considérons sont des O-substitutions, le seul effet stérique à considérer est relatif à l'approche de l'oxygène O^- par le réactif antagoniste.

Nous nous attendons, de ce fait, à ce que l'attaque soit plus facile sur l'atome d'oxygène stériquement le moins encombré. Ainsi, si nous analysons, à titre d'exemple, les résultats numériques donnés, par H.O. HOUSE et al., à propos de la silylation des énolates (à l'équilibre) de la méthyl-2 pentanone-3 (tableau XXXIX) nous voyons que la silylation donne préférentiellement le dérivé (IX) bien qu'il n'y ait que 12 % de l'énolate à l'équilibre,mais dans (IX) se trouve sur le carbone porteur de l'atome d'oxygène un groupe éthyle alors que dans les isomères (VII) et (VIII) c'est un groupe isopropyle.

b) Interprétation de nos résultats

Les résultats différents que nous avons obtenus suivant que nous avons opéré selon la méthode (II) ou la méthode (III) sont interprétables en remarquant que, dans la cas de la méthode (II),l'anion énolate intermédiaire est formé dans des conditions où semble intervenir essentiellement un contrôle cinétique,tandis que,dans le cas de la méthode (III) l'anion énolate intermédiaire, se trouvant en présence d'un excès de cétone, a la possibilité de s'isomériser, au moins partiellement, par intervention de l'équilibre cité précédemment.

α) réactions sous contrôle cinétique

Prenons l'exemple de la butanone (tableau XXXVIII) dans le cas où la réaction est sous contrôle essentiellement cinétique. Nous voyons que H.O. HOUSE a trouvé que l'énoxysilane prédominant (orientation CH_3) est la forme (VI) (71 %), après action de Me_3SiCl sur l'énolate de lithium formé sous contrôle cinétique. Dans notre cas, avec Me_6Si_2, par la méthode (II) (catalyseur

Na), nous obtenons encore préférentiellement (VI) 60 %.

Nous avons donc bien, semble-t-il, un contrôle cinétique de notre réaction. Remarquons, de plus, qu'en ce qui concerne les isomères géométriques (IV) et (V), nous trouvons encore des pourcentages voisins de ceux de H.O. HOUSE.

De même, dans le cas de la méthyl-2 pentanone-3 (tableau XXXIX), les résultats de H.O. HOUSE et al. concernant l'obtention d'énoxysilanes, sous contrôle cinétique, sont très voisins de ceux que nous avons obtenus.Pour nos autres essais (3,4 et 6), mentionnés dans le tableau XXXVII, réalisés suivant la méthode (II) l'interprétation précédente paraît pouvoir être généralisée.

β) intervention d'une isomérisation entre anions alcoolates

Quand nous opérons selon la méthode (III), nous trouvons que la prédominance des énoxysilanes correspond à l'ordre décroissant :

$$CH > CH_2 > CH_3$$

ce qui est l'inverse de ce que donnait la méthode (II).

Etant donné qu'avec la méthode (III) une isomérisation des énolates peut se produire, sans doute très rapidement si l'on se réfère aux travaux de H.O. HOUSE et al. (161), il apparaît que les résultats que nous observons semblent conditionnés par la réactivité même des énolates.

En effet, si nous comparons nos données (tableaux XXXVIII et XXXIX) à celles que H. HOUSE a obtenues par action de Me_3SiCl sur les énolates de potassium à l'équilibre, nous voyons que les pourcentages en énoxysilanes sont voisins de ceux qu'il a signalés ; nous trouvons, en particulier, que ce sont les mêmes isomères qui prédominent. Il s'en suit qu'il paraît possible de faire intervenir,dans les deux cas, la même interprétation.

Ainsi, par exemple, nous avons vu précédemment, à propos des travaux de H.O. HOUSE et al. sur la méthyl-2 pentanone-3, que la prédominance de l'énoxysilane (IX) (63 %) est due à une très grande activité de l'anion énolate correspondant ; bien que ce dernier existe en faibles proportions à

l'équilibre (12 %), sa rapide transformation provoque un déplacement de cet équilibre ce qui permet l'obtention préférentielle de l'énoxysilane (IX).

Dans notre cas, on peut envisager qu'avec la méthode (III) des phénomènes analogues sont responsables de la prédominance du même isomère.

Nous avons remarqué de plus que, pour la méthyl-2 pentanone-3, et encore mieux pour la butanone, les pourcentages que l'on trouve en isomères géométriques (VII) et (VIII) d'une part et (IV) et (V) d'autre part, sont voisins de ceux signalés par H.O. HOUSE.

D'une façon générale, les résultats que nous avons observés en opérant suivant la méthode (III) semblent pouvoir s'expliquer, dans leurs aspects principaux, en faisant intervenir à la fois la possibilité d'isomérisation des énolates et leurs ordres de réactivité.

Toutefois, nous ne pensons pas qu'il soit possible, à l'heure actuelle, d'interpréter, de façon détaillée et rigoureuse, les données numériques obtenues jusqu'à présent, car certaines inconnues subsistent ; ainsi, il n'est pas impossible qu'aux facteurs dont nous avons discuté vienne s'ajouter la stabilité, plus ou moins faible, des énoxysilanes formés puisque, comme nous l'avons vu à propos de la méthode (I), quand des précautions suffisantes ne sont pas prises, les énoxysilanes finissent par se dégrader dans le milieu réactionnel. Remarquons, cependant, que nos résultats sont en général peu différents de ceux qu'obtenait H.O. HOUSE avec Me_3SiCl, aussi bien par contrôle cinétique qu'avec intervention d'équilibre.

Nous avons donc voulu seulement montrer que, dans la mesure où la fragilité des énoxysilanes ne joue pas un rôle déterminant sur leurs proportions respectives, ce qui paraît vraisemblable, nous pouvons comprendre l'orientation de nos réactions en tenant compte des résultats acquis par d'autres auteurs dans des travaux apparentés aux nôtres.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

SYNTHESES D'HEXAALKYL, ARYLDISILANES

I - HEXAMETHYLDISILANE, $Me_3Si-SiMe_3$

Magnésium	: 120 g (5 atomes-g)
Méthylchlorodisilane $Me_nSi_2Cl_{6-n}$	: 228 g (1 mole)
Ether anhydre	: 2,5 litres.

On opère dans un ballon de Grignard muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur et d'un tube à dégagement, remplacé, par la suite, par une ampoule à brome.

Le magnésien se fait par barbotage du bromure de méthyle sur 120 g de magnésium dans 1,5 litre d'éther anhydre. Puis on fait tomber goutte à goutte dans cette solution organomagnésienne 228 g de méthylchlorodisilane dilué dans un litre d'éther. Ces méthylchlorodisilanes proviennent des résidus obtenus lors de la synthèse directe des méthylchlorosilanes.

On chauffe, pour terminer la condensation. Après refroidissement, on hydrolyse par une solution d'acide sulfurique à 10 %.

On décante. La solution éthérée ainsi recueillie est séchée sur du sulfate de sodium anhydre puis distillée. Nous avons obtenu 106 g d'hexaméthyldisilane.

Caractéristiques du produit :

$E = 112\text{-}113°/760 \quad F = 14° \quad n_D^{20} = 1,4231 \quad d_4^{20} = 0,727$

II - OCTAMETHYLTRISILANE, $Me_3Si-SiMe_2SiMe_3$

Ce polysilane a été préparé d'une manière rigoureusement identique à la méthode précédente excepté que nous prenons une fraction de résidus plus lourds.

Après distillation, nous obtenons Me_8Si_3 avec un rendement de 55 %.

E : 178/760 n_D^{20} : 1,4614 d_4^{20} : 0,777

III - TRIMETHYL-1,1,2 TRIETHYLDISILANE $Me_2EtSi-SiEt_2Me$ (a) ET DIMETHYL-1,2 TETRAETHYLDISILANE $MeEt_2Si-SiEt_2Me$ (b)

Ces deux composés sont obtenus, en même temps, par action du mélange de méthylchlorodisilanes industriels sur le bromure d'éthylmagnésium. Le mode opératoire est identique aux précédents.

On obtient à la distillation deux fractions : 94-97° et 97-102° dans la proportion 30/70.

La première contient principalement le composé (a) avec 20 % de (b). Ce composé (a) est obtenu pur après séparation du produit (b) par C.P.V. préparative sur colonne de silicone SE 30 à 20 % sur chromosorb P.

La deuxième fraction contient principalement le composé (b) qui est obtenu pur par C.P.V préparative, comme pour (a).

$Me_2EtSi-SiEt_2Me$ Rdt : 74 % E : 194°/760 n_D^{20} : 1,4542 d_4^{20} : 0,729

$MeEt_2Si-SiEt_2Me$ Rdt : 75 % E : 207°/760 n_D^{20} : 1,4600 d_4^{20} : 0,808

IV - TRIMETHYL-1,1,2 TRIPHENYLDISILANE $Me_2PhSi-SiPh_2Me$ (a) ET DIMETHYL-1,2 TETRAPHENYLDISILANE $MePh_2Si-SiPh_2Me$ (b)

Ces produits sont préparés par action du bromure de phényl magnésium sur le mélange de chlorodisilanes industriels. A la distillation on obtient deux fractions. La première contenant principalement le composé (a), la seconde le composé (b).

Une nouvelle distillation de chaque fraction et une cristallisation des produits obtenus dans l'éthanol permettent de les obtenir purs.

$Me_2PhSi-SiPh_2Me$ Rdt : 54 % E : 165°/1 F : 107

$MePh_2Si-SiPh_2Me$ Rdt : 55 % E : 183°/1 F : 143

V - HEXAETHYLDISILANE, $Et_3Si-SiEt_3$

Triéthylchlorodisilane	: 70 g (0,5 mole)
Sodium	: 18,4 g (0,81 atome-gramme)

On opère dans un ballon de Grignard muni d'un réfrigérant à reflux et d'un système d'agitation par "Vibro-mixer". On maintient dans le milieu une atmosphère d'azote pendant toute la durée de la manipulation.

On chauffe un mélange de 70 g de triéthylchlorosilane et de 18,5 g de sodium. Quand le point de fusion du sodium est atteint, on agite le tout. Le sodium est pulvérisé dans le triéthylchlorosilane qui joue le rôle de solvant.

La réaction s'amorce, il apparaît une teinte violette très intense.

Après refroidissement, on filtre sur verre fritté pour séparer le chlorure de sodium formé et le sodium en excès. On rince à l'éther anhydre. Par distillation, on recueille 40 g d'hexéthyldisilane.

Rdt : 80 % E = 87-88°/2,5 n_D^{20} : 1,4788 d_4^{20} : 0,834

VI - HEXAPHENYLDISILANE, $Ph_3Si-SiPh_3$

Triphénylchlorosilane	: 25 g (1/12 mole)
Sodium	: 3,2 g (1,6/12 atome gramme)
Xylène	: 100 cm^3

Nous avons utilisé un mode opératoire identique au précédent.

Au bout de 4 heures, on arrête l'agitation et le chauffage et on laisse revenir lentement à la température ambiante. On filtre sur büchner pour séparer le chlorure de sodium formé et le sodium en excès. Le solide est rincé avec un peu de xylène, puis détruit dans l'alcool.

On ajoute alors 300 à 400 cm^3 d'eau au filtrat précédent. Il apparaît un précipité blanc qui s'agglomère d'autant mieux qu'on ajoute suffisamment d'eau. On filtre sur verre fritté. Le solide blanc est séché ; on recueille

15 g d'hexaphényldisilane.

Rdt : 70 % F : 365°

VII - TRIMETHYL-1,1,1 TRIPHENYLDISILANE, $Me_3Si-SiPh_3$

Triméthylchlorosilane : 65 g (3/5 mole)
Triphénylchlorosilane : 59 g (1/5 mole)
Na : 13,8 g (3/5 at. g.)
Toluène : 500 cm^3

Le mode opératoire est identique au précédent.

Après distillation du solvant, le produit restant est repris par 250 cm^3 d'éthanol bouillant.

On obtient 53 g de cristaux fondant à 108°.

Rdt : 85 % E : 200°/8 F : 108°

VIII - PENTAMETHYLPHENYLDISILANE, $Me_3Si-SiPhMe_2$

Pentaméthylchlorodisilane : 16,7 g (1/10 mole)
Chlorobenzène : 12,4 g (1/9 mole)
Magnésium : 2,6 g (1/9 at. g.)

Le mode opératoire est identique à celui de la préparation de l'hexaméthyldisilane. Après distillation, on obtient 17,7 g de pentaméthylphényldisilane.

Rdt : 85 % E : 114°/25 n_D^{20} : 1,5056 d_4^{20} : 0,875

IX - PENTAMETHYL ARYLDISILANES, $Me_3Si-SiArMe_2$

Dans tous les cas, le mode opératoire est identique à celui de la préparation du pentaméthylphényldisilane.

1) - Pentaméthyl (méthyl-3 phényl) disilane, $Me_3Si-Si\ (m\text{-}MeC_6H_4)Me_2$

Pentaméthylchlorodisilane : 16,7 g (1/10 mole)
Chloro-1 méthyl-3 benzène : 15,2 g (1/4 mole)
Magnésium : 2,6 g (1/9 at. g.)

Après distillation on obtient 15,5 g de $Me_3Si-Si\ (m-MeC_6H_4)Me_2$

Rdt : 70 % E : 120°/25 n_D^{20} : 1,5058 d_4^{20} : 0,871

2) - Pentaméthyl (méthyl-4 phényl) disilane, $Me_3Si-Si(p-MeC_6H_4)Me_2$

Pentaméthyldisilane	:	16,7 g (1/10 mole)
Chloro-1 méthyl-4 benzène	:	15,2 g (1/9 mole)
Magnésium	:	2,6 g (1/9 at. g.)

On obtient, après distillation 15,5 g de $Me_3Si-Si(p-MeC_6H_4)Me_2$

Rdt : 70 % E : 122°/25 n_D^{20} : 1,5056 d_4^{20} : 0,864

3) - Pentaméthyl (méthyl-3 phényl) disilane, $Me_3Si-Si(m-MeC_6H_4)Me_2$

Pentaméthylchlorodisilane	:	16,7 g (1/10 mole)
Chloro-1 méthoxy-3 benzène	:	18,4 g (1/9 mole)
Magnésium	:	2,6 g (1/9 at. g.)

On obtient 17,0 g de $Me_3Si-Si(m-MeOC_6H_4)Me_2$

Rdt : 69 % E : 109°/2 n_D^{20} : 1,5125 d_4^{20} : 0,918

4) - Pentaméthyl (méthoxy-4 phényl) disilane, $Me_3Si-Si(p-MeOC_6H_4)Me_2$

Pentaméthylchlorodisilane	:	8,3 g (1/20 mole)
Chloro-1 méthoxy-4 benzène	:	9,2 g (1/18 mole)
Magnésium	:	1,3 g (1/18 at. g.)

On recueille, après distillation 8,2 g de $Me_3Si-Si(p-MeOC_6H_4)Me_2$

Rdt : 68 % E : 108°/1 n_D^{20} : 1,5157 d_4^{20} : 0,916

5) - Pentaméthyl (trifluorométhyl-4 phényl) disilane :

$Me_3Si-Si(p-CF_3C_6H_4)Me_2$

Pentaméthylchlorodisilane	:	4,1 g (1/40 mole)
Chloro-1 trifluorométhyl-4 benzène	:	4,5 g (1/40 mole)
Magnésium	:	0,8 g (1/40 at-g)

On obtient 3,8 g de $Me_3Si-Si(p-CF_3C_6H_4)Me_2$

Rdt : 55 % E : 110°/25 n_D^{20} : 1,4695 d_4^{20} : 1,008

Les analyses et les caractéristiques principales de tous ces disilanes sont rassemblées dans les tableaux XL et XLI.

TABLEAU XL

Analyses des hexaalkyl- ou aryldisilanes
et de l'octaméthyltrisilane

N°	Polysilanes	M théorique	Analyse % Calc. Tr.		
			C	H	Si
1	$Me_3Si-SiMe_3$	146,4	49,23 49,18	12,39 12,35	38,38 38,33
2	$Me_2(Et)Si-Si(Et_2)Me$	188,5	57,36 57,33	12,84 12,85	29,81 21,78
3	$Me(Et_2)Si-Si(Et_2)Me$	202,5	59,31 59,20	12,94 12,78	27,74 27,68
4	$Et_3Si-SiEt_3$	230,6	62,52 62,59	13,12 13,04	24,37 24,31
5	$Me_3Si-Si(Ph)Me_2$	208,5	63,38 63,21	9,67 9,75	26,95 26,90
6	$Me_3Si-Si(m-MeC_6H_4)Me_2$	222,5	64,78 64,50	9,97 9,93	25,25 25,15
7	$Me_3Si-Si(p-MeC_6H_4)Me_2$	222,5	64,78 63,92	9,97 9,87	25,25 25,22
8	$Me_3Si-Si(m-MeOC_6H_4)Me_2$	238,5	60,44 60,55	9,30 9,21	23,56 23,45
9	$Me_3Si-Si(p-MeOC_6H_4)Me_2$	238,5	60,44 60,60	9,30 9,25	23,56 23,48
10	$Me_3Si-Si(p-CF_3C_6H_4)Me_2$	276,45	52,18 52,05	6,92 6,87	20,31 20,20
11	$Me_2(Ph)Si-Si(Ph)Me_2$	270,5	71,04 70,77	8,20 8,19	20,77 20,69
12	$Me_3Si-SiPh_3$	332,6	75,34 74,92	7,27 7,24	16,89 16,81
13	$Me(Ph_2)Si-Si(Ph_2)Me$	394,7	79,13 79,26	6,64 6,66	14,23 14,19
14	$Me_2(Ph)Si-SiPh_3$	394,7	79,13 79,05	6,64 6,58	14,23 14,83
15	$Ph_3Si-SiPh_3$	518,8	83,34 83,88	5,83 6,77	10,76 10,75
16	$C_6H_5CH_2(Ph_2)Si-SiPh_3$	531,8	83,40 83,10	6,05 5,95	10,35 10,60
17	$(p-MeC_6H_4)_3Si-Si(p-MeC_6H_4)_3$	603,0	83,66 83,56	7,02 7,00	9,32 9,35
18	$Me_3Si-SiMe_2-SiMe_3$	204,6	46,98 46,82	11,83 11,80	41,20 41,25

TABLEAU XLI

Caractéristiques principales de divers hexaalkyl- et aryl-polysilanes

N°	Polysilane	E°/mm Hg	F°	n_D^{20}	d_4^{20}
1	$Me_3Si-SiMe_3$	113/760	14	1,4216	0,729
2	$Me_2EtSi-SiEt_2Me$	192/760	-	1,4542	0,788
3	$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	207/760	-	1,4600	0,808
4	$Et_3Si-SiEt_3$	152/25	-	1,4790	0,837
5	$Me_3Si-SiPhMe_2$	114/25	-	1,5056	0,875
6	$Me_3Si-Si(m-MeC_6H_4)Me_2$	120/25	-	1,5058	0,871
7	$Me_3Si-Si(p-MeC_6H_4)Me_2$	122/25	-	1,5058	0,864
8	$Me_3Si-Si(m-MeOC_6H_4)Me_2$	109/2	-	1,5125	0,918
9	$Me_3Si-Si(p-MeOC_6H_4)Me_2$	108/1	-	1,5157	0,916
10	$Me_3Si-Si(p-CF_3C_6H_4)Me_2$	110/25	-	1,4695	1,008
11	$Me_2PhSi-SiPhMe_2$	130/2	35	-	-
12	$Me_3Si-SiPh_3$	200/8	108	-	-
13	$MePh_2Si-SiPh_2Me$	183/1	143	-	-
14	$Me_2PhSi-SiPh_3$	-	84	-	-
15	$Ph_3Si-SiPh_3$	-	365	-	-
16	$Ph_3Si-Si(CH_2C_6H_5)Ph_2$	-	148	-	-
17	$(p-MeC_6H_4)_3Si-Si(p-MeC_6H_4)_3$	-	356	-	-
18	$Me_3Si-SiMe_2-SiMe_3$	178/760	-	1,4614	0,777

CHAPITRE II

A C T I O N D E S S E L S

Les sels ont toujours été utilisés anhydres ; certains d'entre-eux, livrés par le commerce, ont du être deshydratés.

I - REACTIONS DES SELS (EXCEPTE AlX_3)

A - Réaction sous pression atmosphérique

Le mode opératoire est identique pour tous les disilanes. On mélange le disilane (0,1,M) et le sel dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. Dans les cas où on a employé un solvant, HMPT, DMSO, THF... , on a utilisé 30 g du solvant pour 0,1 M de disilane. Le montage est protégé de l'humidité atmosphérique au moyen d'une colonne de $CaCl_2$.

Après réaction, on distille les silanes obtenus, après séparation des sels métalliques. Lorsqu'on emploie le HMPT, le DMSO ou le THF comme solvant, le sel se complexe avec le solvant (ex. $CuCl_2$, 2 HMPT) et la réaction n'a pas lieu. A la distillation, on recueille le disilane de départ.

Lorsque plusieurs chlorosilanes peuvent se former (ex. avec $Me_2Si_2Et_4$) ceux-ci sont dosés par C.P.V. en prenant des mélanges étalons.

Les réactions sous pression atmosphérique n'ont lieu qu'avec les halogénures cuivriques et les sels d'acides organiques. Parmi les autres cas étudiés, seul $NiCl_2$ fut réduit sous pression atmosphérique par $Me_3Si\text{-}SiPh_3$.

Prenons comme exemple les cas de la réduction du chlorure cuivrique par le diméthyltétraéthyldisilane $Me_2Et_4Si_2$ ainsi que celui de la réduction de l'acétate de mercure par l'hexaméthyldisilane.

1) - Diméthyltétraéthyldisilane et chlorure cuivrique

Diméthyltétraéthyldisilane	: 21 g (1/10 mole)
Chlorure cuivrique	: 26 g (2/10 mole)

On chauffe au bain d'huile à 150° pendant 2 heures.

Au cours de la réaction, on a observé une réduction progressive du chlorure cuivrique. Il apparaît, peu à peu, un solide blanc qui semble être du chlorure cuivreux (la réaction s'arrête à ce stade, même si on chauffe davantage : bain d'huile à 200°).

Après refroidissement, on filtre sur verre fritté le mélange obtenu. Le filtrat est distillé sous la pression atmosphérique normale.

On recueille 10,5 g d'un mélange contenant 98 % de $MeEt_2SiCl$, 1 % de $Me_2EtSiCl$ et 1 % de Et_3SiCl.

Ce dosage fut effectué par CPV sur colonne SE 30 (20 %), longueur : 2 m.

On peut en déduire que le disilane de départ contient 98 % de $MeEt_2Si\text{-}SiEt_2Me$ et 2 % de $Me_2EtSi\text{-}SiEt_3$.

Le solide blanc obtenu en fin de réaction est du chlorure cuivreux.

Afin de confirmer la nature du produit minéral obtenu, nous avons réalisé un spectre "X" de poudre dans une chambre de Debye-Sherrer de 360 mm. Le rayonnement utilisé était la raie Kα fournie par une anticathode au fer.

Données expérimentales :

temps de pose : 6 heures tension : 25 Kv intensité : 12 mA.

Les distances réticulaires obtenues correspondent à celles du chlorure cuivreux.

2) - Hexaméthyldisilane et acétate mercurique

Hexaméthyldisilane	: 15 g (1/10 mole)
Acétate mercurique	: 32 g (1/10 mole)

On chauffe au reflux du disilane pendant 6 heures.

Après refroidissement, on sépare le solide du milieu par filtration.

Etude du résidu solide

Le résidu de couleur grise, ainsi obtenu est lavé à l'eau puis à l'alcool. Convenablement séché, il se rassemble sous forme de petites gouttelettes brillantes de mercure.

On recueille ainsi 19 g de métal ; ce poids représente 95 % de la quantité de mercure introduite dans la réaction sous forme d'acétate mercurique.

Etude du Filtrat

Par distillation on obtient 18,5 g d'acétate de triméthylsilyle $MeCOOSiMe_3$.

Rdt : 80 % E : 101-3°/760 n_D^{20} : 1,3879 d_4^{20} : 0,880

Les réactions avec les autres sels d'acides organiques ont lieu dans les mêmes conditions. Les analyses et les principales caractéristiques des esters ainsi synthétisés sont rassemblées dans les tableaux XLII et XLIII.

B - Réaction sous pression

Sous pression atmosphérique, nous avons constaté une réduction très lente des sels minéraux autres que les halogénures cuivriques. Ainsi, la réduction du chlorure de nickel par l'hexaméthyldisilane, au bout de 48 heures de chauffage au reflux du disilane, ne donne que 10 % de réduction.

Aussi avons-nous effectué les autres essais à l'autoclave.

Hexaméthyldisilane et chlorure de nickel

On introduit successivement dans un autoclave de 500 cm^3, 13 g (0,1 mole) de chlorure de nickel et 15 g (0,1 mole) d'hexaméthyldisilane. On chauffe à 200° pendant 12 heures. Après refroidissement, le mélange est recueilli dans un ballon à distiller.

Par distillation sous pression atmosphérique on isole 16 g de triméthylchlorosilane et 2,5 g d'hexaméthyldisilane qui n'a pas réagi.

TABLEAU XLII

ANALYSES DES ESTERS DE TRIALKYLSILYLES

N°	Ester	M théorique	Analyse % Calc Tr.		
			C	H	Si
1	$MeCOOSiMe_3$	132,2	45,41 46,12	9,15 9,02	21,24 21,40
2	$MeCOOSiEtMe_2$	146,3	45,27 49,31	9,65 9,58	19,20 10,01
3	$MeCOOSiEt_2Me$	160,3	52,45 52,23	10,06 9,97	17,52 17,75
4	$MeCOOSiEt_3$	174,3	55,12 55,50	10,41 10,38	16,11 16,27
5	$MeCOOSiPh_3$	306,4	74,47 73,39	5,92 5,73	9,17 9,38
6	$COOSiMe_3$ $COOSiMe_3$	228,4	42,08 41,96	5,30 5,22	24,60 24,80
7	$CH_2COOSiMe_3$ $CH_2COOSiMe_3$	262,5	45,76 44,44	8,45 8,35	21,40 21,35
8	$CH_2COOSiMe_3$ $CH_2COOSiMe_3$	290,5	49,61 48,83	9,02 8,92	19,34 19,74
9	$CH_2COOSiEt_2Me$ $CH_2COOSiEt_2Me$	318,6	52,78 52,35	9,49 9,46	17,63 17,86
10	$CH_2COOSiEt_3$ $CH_2-COOSiEt_3$	346,6	55,44 55,96	9,89 9,84	16,21 16,33

TABLEAU XLIII

Caractéristiques de divers esters siliciés

N°	Ester silicié	E°/mm Hg ou (F)	n_D^{20}	d_4^{20}
1	$MeCOOSiMe_3$	104/760	1,3889	0,890
2	MeCOOSiEtMe	130/760	1,3990	0,867
3	$MeCOOSiEt_2Me$	154/760	1,4090	0,882
4	$MeCOOSiEt_3$	172/760	1,4188	0,893
5	$MeCOOSiPh_3$	(F 53)		
6	$\begin{matrix} COOSiMe_3 \\ \vert \\ COOSiMe_3 \end{matrix}$	98/1	1,4263	0,901
7	$\begin{matrix} CH_2\text{-}COOSiMe_3 \\ \vert \\ CH_2\text{-}COOSiMe_3 \end{matrix}$	140/1	1,4453	0,953
8	$\begin{matrix} CH_2\text{-}COOSiEtMe_2 \\ \vert \\ CH_2\text{-}COOEtMe_2 \end{matrix}$	150/1	1,4496	0,950
9	$\begin{matrix} CH_2\text{-}COOSiEt_2Me \\ \vert \\ CH_2\text{-}COOSiEt_2Me \end{matrix}$	160/1	1,4495	0,940
10	$\begin{matrix} CH_2\text{-}COOSiEt_3 \\ \vert \\ CH_2\text{-}COOSiEt_3 \end{matrix}$	165/1	1,4503	0,951

Me_3SiCl

Rdt : 70 % E : 57-8°/760 n_D^{20} : 1,3887 d_4^{20} : 0,862

Nous avons procédé d'une manière identique pour la réduction des halogénures de nickel, de fer ou de cobalt par divers disilanes : $Me_3Si-SiMe_3$, $MeEt_2Si-SiEt_2Me$, $Et_3Si-SiEt_3$.

II - REACTIONS DU CHLORURE ET DU BROMURE D'ALUMINIUM AVEC L'HEXAMETHYLDISILANE :

Le montage est le même que pour les réactions effectuées précédemment sous pression atmosphérique ; toutefois à la sortie de l'appareil, on recueille dans un piège à -20° le gaz qui se dégage.

La réaction s'effectue à 120° pendant 4 heures pour $AlCl_3$ et à 120° pendant 2 heures pour $AlBr_3$.

Le produit gazeux recueilli a été identifié par IR et RMN à du tétraméthylsilane, Me_4Si.

Rdt : 75 % E : 27°/760 n_D^{20} : 1,3585

CHAPITRE III

ACTION DES HALOGENURES ET ANHYDRIDES D'ACIDES CARBOXYLIQUES SUR DES HEXAALKYL, ARYLDISILANES

Dans toutes ces réactions, le mode opératoire fut le suivant: nous opérons dans un ballon de Grignard muni d'une ampoule à brome et surmonté d'un réfrigérant ascendant. A la sortie de cet appareillage, on a prévu un dispositif refroidi par un mélange acétone/carboglace afin de piéger les fractions légères éventuelles. L'ensemble du montage est protégé de l'humidité par une colonne desséchante à chlorure de calcium.

On fait tomber goutte à goutte l'halogénure ou l'anhydride d'acide sur le mélange disilane-$AlCl_3$ avec ou sans solvant.

On règle l'addition de façon à obtenir une température de 70 à 80° ; excepté pour les disilanes renfermant un groupe aromatique pour lesquels la température de 30° est suffisante.

Après addition, on chauffe 2 heures à 80° pour une monosubstitution, 3 heures à 100° pour une disubstitution et 5 heures à 120° pour une trisubstitution.

Après refroidissement, on obtient deux phases lors de la monosubstitution, et une seule après une disubstitution ou une trisubstitution.

I - CHLORURES D'ACIDES

A - Monosubstitution

Les analyses ainsi que les principales caractéristiques des halogénodisilanes synthétisés sont rassemblées dans les tableaux XLV et XLVI (pages 141 et 142).

1) - Action du chlorure de benzoyle sur l'hexaméthyldisilane

Hexaméthyldisilane : 14,6 g (1/10 mole)

Chlorure de benzoyle : 14,0 g (1/10 mole)

Chlorure d'aluminium : 14,0 g (1/10 mole)

La réaction est effectuée selon le mode opératoire que nous venons de décrire.

Au cours de la réaction, nous n'avons pas observé de dégagement gazeux (absence de Me_4Si).

Après réaction, les produits siliciés sont extraits du milieu par distillation sous vide en ayant soin de mettre à la sortie un piège maintenu à -70°. Après distillation, on obtient un résidu formé du complexe cétone/chlorure d'aluminium.

La fraction recueillie est distillée à nouveau ; on obtient 14,2 g d'un mélange contenant 98 % de $Me_3Si\text{-}SiClMe_2$ et de 2 % de $Me_3Si\text{-}SiMe_3$.

Rdt : 85 % E : 134°/760 n_D^{20} : 1,4430 d_4^{20} : 0,865

Par ailleurs, le résidu est versé après refroidissement, sur de la glace pilée afin de détruire le complexe. La partie organique de la solution est extraite à l'éther.

La couche éthérée est décantée, lavée avec une solution de bicarbonate de sodium puis à l'eau pure ; enfin, elle est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après distillation de l'éther, on recueille sous une pression de 25 mm de Hg :

14,5 g d'un mélange contenant 92 % d'acétophénone et 8 % de décaméthyltétrasilylmonoxane, $Me_3Si\text{-}SiMe_2\text{-}O\text{-}SiMe_2\text{-}SiMe_3$.

Par chromatographie préparative sur carbowax 20 M à 20 % (longueur de colonne : 2 m) on a pu séparer les deux produits.

$Me_5Si_2OSi_2Me_5$

E : 114°/25 n_D^{20} : 1,4406 d_4^{20} : 0,812

MeCOPh

Rdt : 85 % E : 102°/25 n_D^{20} : 1,5380 d_4^{20} : 1,036

Nous avons aussi séparé l'acétophénone du siloxane en faisant la semicarbazone de la cétone. On opère de la façon suivante : on dissout dans le minimum d'eau 8 g de chlorhydrate de semicarbazide et 8 g d'acétate de sodium ; on ajoute alors 12 g du mélange cétone-siloxane et un peu d'éthanol pour rendre l'ensemble limpide.

On laisse le mélange pendant une nuit. On essore les cristaux formés. La semicarbazone ainsi obtenue est cristallisée dans l'alcool éthylique. On obtient ainsi des cristaux (F = 205°). Référence pour la semicarbazone de l'acétophénone : F = 201° (167).

L'analyse du composé est en accord avec la structure envisagée.

Analyse

	C %	H %	O %	N %
trouvé	61,05	6,23	9,22	23,90
calculé pour $C_9H_{11}ON_3$	61,02	6,21	9,04	23,73

Après filtration de la semicarbazone, nous avons fait une extraction à l'éther de la solution aqueuse. Après plusieurs lavages, séchage sur sulfate de sodium, la couche éthérée est distillée. On recueille après distillation de l'éther, 1 g de décaméthyltétrasilylmonoxane.

(spectre infrarouge identique à celui du produit de référence).

$Me_5Si_2OSi_2Me_5$

E : 114°/25 n_D^{20} : 1,4402 d_4^{20} : 0,811

Nous avons opéré d'une manière identique lors de l'action des halogénures d'acétyle, ou des chlorures de propionyle ou de butyryle sur Me_6Si_2, Et_6Si_2 ou Me_8Si_3.

Avec ce dernier composé, nous pouvons avoir deux dérivés monochlorés isomères :

$Me_3Si-SiMeCl-SiMe_3$ (a)

$Me_3Si-SiMe_2-SiClMe_2$ (b)

Le spectre RMN nous indique que seul le second semble se former (trois pics à 0,17, 0,21 et 0,4 ppm d'intensité respective 2, 3 et 2).

De plus, la scission de ce trisilane chloré par $CuCl_2$ donne un mélange de Me_3SiCl(33%) et de Me_2SiCl_2(67%) sans présence de $MeSiCl_3$. Cette réaction confirme bien la structure (b) du trisilane chloré.

2) - Action du chlorure de butyryle sur l'hexaphényldisilane

Nous employons le cyclohexane comme solvant.

Hexaphényldisilane	: 25,6	g (1/20 mole)
Chlorure du butyryle	: 8	g (1/20 mole)
Chlorure d'aluminium	: 7	g (1/20 mole)
Cyclohexane	: 200	cm^3

On opère comme précédemment. Après réaction, on distille le solvant et on dissout à froid $Ph_3Si-SiClPh_2$ formé dans le benzène. Dans ces conditions, on obtient un mélange contenant Ph_6Si_2 qui n'a pas réagi et $Ph_3Si-SiClPh_2$ souillé d'un peu du complexe cétone/$AlCl_3$.

Ph_6Si_2 et $Ph_3Si-SiClPh_2$ sont séparés par chromatographie en phase liquide sur une colonne de 1 m de silice traitée, auparavant, par de l'hexaméthyldisilazane.

On obtient : 3,7 g (Rdt : 15 %) de $Ph_3Si-SiClPh_2$ F : 155.

On libère la cétone du complexe par hydrolyse comme précédemment PrCOPh (Rdt : 21 %).

3) - Action du chlorure d'acétyle sur le triméthyl-1,1,2 tri-

éthyldisilane

Nous avons opéré selon la méthode générale décrite ci-dessus.

Après réaction, nous distillons sous vide pour extraire du milieu les chlorodisilanes formés.

Nous obtenons un mélange de quatre isomères:

$MeEtClSi-SiEt_2Me$ (I)
$Me_2EtSi-SiClEt_2$ (II)
$Me_2ClSi-SiEt_2Me$ (III)
$Me_2EtSi-SiClEtMe$ (IV)

Ces différents isomères sont difficiles à séparer par CPV. Aussi, pour les identifier et les doser, nous avons fait réagir ce mélange de chlorodisilanes sur le chlorure cuivrique selon le mode opératoire vu précédemment.

Par scission de la liaison Si-Si, nous obtenons un mélange de cinq chlorosilanes de points d'ébullitions assez différents pour pouvoir être séparés et dosés par CPV en prenant des produits étalons :

Me_2SiCl_2 (70°), $Me_2EtSiCl$ (91°), $MeEtSiCl_2$ (101°), $MeEt_2SiCl$ (120°) et Et_2SiCl_2 (130°).

Or, le premier et le dernier chlorosilane ne peuvent provenir respectivement que des chlorodisilanes III et II d'où le dosage de Me_2SiCl_2 et Et_2SiCl_2 permet de connaître les pourcentages de III et de II. Connaissant ces valeurs ainsi que les pourcentages des autres chlorosilanes formés lors de la réduction, on peut en déduire la composition exacte du mélange de chlorodisilanes.

Dans ce cas nous avons obtenu :

Me_2SiCl_2	(III)	5,5 %	$Me_2ClSi-SiEt_2Me$	(III)	11 %
Et_2SiCl_2	(II)	14,5 %	$Me_2EtSi-SiClEt_2$	(II)	29 %
			$MeEtClSi-SiEt_2Me$	(I)	51 %
$MeEtSiCl_2$	(I) et (IV)	30 %			
$MeEt_2SiCl$	(I) et (III)	31 %	$Me_2EtSi-SiClEtMe$	(IV)	9 %
$Me_2EtSiCl$	(II) et (IV)	19 %			

Par ailleurs l'hydrolyse du complexe cétone/$AlCl_3$ après distillation donne un mélange de deux cétones dosées par CPV :

Me CO Me	78 %
Me CO Et	22 %

Le même mode de dosage a été appliqué pour tous les disilanes faisant intervenir une compétition Si-Me, Si-Et.

4) - Action du chlorure d'acétyle sur le pentaméthylphényldisilane.

Le mode opératoire est identique au processus général.

Par CPV, nous n'avons décelé qu'une seule cétone MeCOPh et un seul chlorodisilane $Me_3Si-SiClMe_2$.

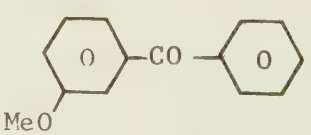
$Me_3Si-SiClMe_2$	Rdt : 85 %	E : 133-5/760	n_D^{20} : 1,4432	d_4^{20} : 0,858
PhCOMe	Rdt : 88 %	E : 105/25	n_D^{20} : 1,5340	d_4^{20} : 1,030

5) - Action du chlorure de benzoyle sur le pentaméthyl méthoxy-3 phényl disilane

$Me_3Si-Si(m-MeOC_6H_4)Me_2$	: 12 g (1/20 mole)
PhCOCl	: 7 g (1/20 mole)
$AlCl_3$	: 6,8 g (1/20 mole)
Cyclohexane	: 250 cm^3

Nous opérons dans ce cas en présence d'un solvant. Après réaction, on distille sous vide selon la méthode habituelle ; on extrait ainsi le solvant et $Me_3Si-SiClMe_2$.

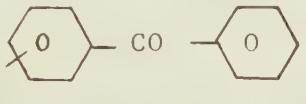
Par hydrolyse le résidu donne 15 g de cétone :



Rdt : 71 % E : 175°/1 F : 44° Référence (128) F : 45°

Nous avons vérifié par CPV la pureté de cette cétone et nous n'avons observé qu'un seul pic correspondant à l'isomère méta.

Par contre la même expérience effectuée sans solvant donne 95 % pour l'isomère méta, 3 % pour l'isomère para et 2 % pour l'isomère ortho.

Nous avons employé ce mode de prépararation pour obtenir les cétones aromatiques du type  à partir de pentaméthylaryldisilanes et des chlorures d'acides aromatiques. Les analyses de ces cétones sont rassemblées dans le tableau XLIV .

6) - Réactions compétitives

Toutes ces réactions ont été effectuées en mélangeant 0,05 M de chacun de deux disilanes avec seulement 0,05 M de chlorure d'acide et 0,05 M de chlorure d'aluminium (t°: 80°).

Pour les réactions des pentaméthylaryldisilanes, le pentaméthylphényldisilane a servi de référence tandis que l'hexaméthyldisilane a été pris comme disilane de base dans la série des alkyldisilanes.

Nous allons décrire une expérience de chaque série.

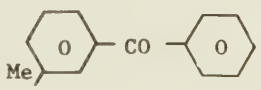
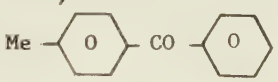
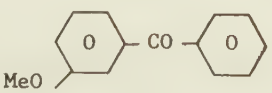
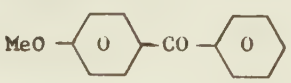
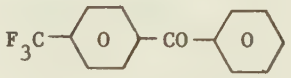
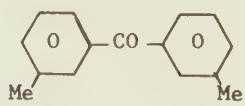
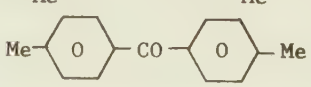
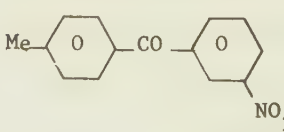
a) Réaction compétitive entre le pentaméthylphényl disilane et le pentaméthyl (méthoxy-4 phényl) disilane

$Me_3Si-SiPhMe_2$	:	10,4 g (1/20 mole)
$Me_3Si-Si(p\text{-}MeOC_6H_4)Me_2$	:	12,0 g (1/20 mole)
CH_3COCl	:	3,9 g (1/20 mole)
$AlCl_3$	:	7,0 g (1/20 mole)
Cyclohexane	:	200 cm^3

La réaction est effectuée selon le mode opératoire général. L'addition du chlorure d'acétyle terminée, nous effectuerons aussitôt une distillation sous vide pour extraire du milieu les chlorodisilanes formés et les disilanes

T A B L E A U XLIV

Analyse des cétones préparées

N°s	Cétones	M	Analyse Calc. : % Tr. :		
			C	H	O
1	MeCOMe	58,08	62,04 61,89	10,41 10,23	27,54 27,64
2	MeCOEt	72,11	66,62 66,12	11,13 11,15	22,19 22,28
3	MeCOn-Pr	86,14	69,72 69,40	11,70 11,61	18,57 18,68
4	MeCOn-Bu	100,16	71,95 71,26	12,08 11,99	15,97 16,12
5	MeCOPh	120,15	79,97 79,23	6,71 6,64	13,32 13,45
6	EtCOEt	86,14	69,72 69,07	11,70 11,72	18,57 18,91
7	EtCOn-Pr	100,16	71,95 72,00	12,08 12,05	15,97 16,00
8	EtCOPh	134,18	80,56 79,97	7,51 7,45	11,92 12,62
9	n-PrCOPh	148,21	81,04 80,65	8,16 8,13	10,80 10,86
10	PhCOPh	182,22	85,69 85,39	5,53 5,54	8,78 8,93
11		196,25	85,65 85,35	6,16 6,08	8,15 8,30
12		196,25	85,68 84,97	6,16 6,08	8,15 8,35
13		212,25	79,22 78,60	5,70 5,62	15,08 15,23
14		212,25	79,22 79,13	5,70 5,64	15,08 15,25
15		250,20	67,21 67,11	3,63 3,59	6,39 6,50
16		210,28	85,68 85,62	6,71 6,66	7,61 7,71
17		210,28	85,68 85,38	6,71 6,70	7,61 7,80
18		241	69,70 69,30	4,60 4,52	19,90 20,04

qui n'ont pas réagi.

Un dosage chromatographique donne pour les disilanes restants :

35 % de $Me_3Si-SiPhMe$ et 65 % de $Me_3Si-Si(p\text{-}MeOC_6H_4)Me_2$.

Le rendement en pentaméthylchlorodisilane formé est de 50 % par rapport au chlorure d'acide de départ.

Toutes les autres réactions des pentaméthylaryldisilanes ont été effectuées de la même façon.

Par chromatographie, on obtient les pourcentages suivants :

Pourcentages relatifs des différents pentaméthylaryl-disilanes et du phényldisilane restant après réaction sur un défaut de chlorure d'acétyle.

X	Me_5Si_2 restant %	Me_5Si_2Ph restant %
p-MeO	65	35
p-Me	52	48
m-MeO	40	60
$p\text{-}CF_3$	24	76

Des pourcentages identiques, aux erreurs d'expérience près, ont été obtenus avec le chlorure de butyryle.

b) Réaction compétitive entre l'hexaéthyldisilane et l'hexaméthyldisilane

$Me_3Si-SiMe_3$	: 7,3 g (1/20 mole)
$Et_3Si-SiEt_3$	: 11,5 g (1/20 mole)
MeCOCl	: 3,9 g (1/20 mole)
$AlCl_3$	: 7,0 g (1/20 mole)
Cyclohexane	: 200 cm^3

La réaction est effectuée selon le processus habituel. Toutefois, la durée du chauffage est limitée à 15 mn. Aussitôt après, on extrait du milieu par distillation sous vide les chlorodisilanes formés et les disilanes qui n'ont pas réagi.

Un dosage par CPV donne :

$Me_3Si-SiMe_3$ 22 % $Et_3Si-SiEt_3$ 78 %

Toutes les autres réactions de ce type ont été effectuées d'une manière identique. Cependant, pour les réactions compétitives des mono et dichlorodisilanes, nous avons fait réagir le bromure d'acétyle au lieu du chlorure d'acétyle afin de pouvoir différencier le chlorodisilane restant de l'halogénodisilane formé.

Pourcentages relatifs des différents alkylpolysilanes et de l'hexaméthyldisilane restant.

	alkylpolysilanes restant %	$Me_3Si-SiMe_3$ restant %
$Me_3Si-SiMe_2-SiMe_3$	25	75
$MeEt_2Si-SiEt_2Me$	65	35
$Et_3Si-SiEt_3$	72	28
$Me_3Si-SiClMe_2$	85	25
$Me_2ClSi-SiClMe_2$	90	10

B - Disubstitution

Les réactions ont été effectuées selon le processus général décrit ci-dessus, le rapport chlorure d'acide/disilane étant cette fois égal à 2 (3 h. à 100°). Le dosage des différents produits obtenus a été effectué par CPV. Lorsque plusieurs isomères de position pouvaient exister, nous les avons identifiés en faisant réagir le chlorure cuivrique sur le mélange de chloropolysilanes selon la méthode que nous venons de voir lors des réactions de monosubstitution (action du chlorure d'acétyle sur le triméthyl-1,1,2 triéthyldisilane). Il faut toutefois noter que dans ces conditions, on obtient 2 à 4 g de Me_4Si en fin de réaction avec l'hexaméthyldisilane.

Les analyses ainsi que les principales caractéristiques des dihalogéno-1,2 disilanes ainsi préparés sont rassemblées dans les tableaux XLV et XLVI.

C - Trisubstitution

Les réactions ont été effectuées selon le mode opératoire général en prenant un rapport chlorure d'acide/disilane égal à 3. Après un chauffage de 5 heures à 120° on recueille dans le piège maintenu à -70°, 9 g de Me_4Si avec l'hexaméthyldisilane.

Les chlorodisilanes formés sont extraits du milieu par distillation sous vide. On obtient ainsi avec un faible rendement (Rdt : < 20 %), un mélange de plusieurs chlorodisilanes contenant environ 15 % de trichlorodisilanes.

Seul le triméthyl-1,1,1 triphényl disilane conduit au trichloro-1,1,1 triméthyldisilane.

Action du chlorure d'acétyle sur le triméthyl-1,1,1 triphényl disilane :

Triméthyl-1,1,1 triphényldisilane	: 8,4 g (1/30 mole)
Chlorure d'acétyle	: 7,8 g (1/10 mole)
$AlCl_3$	: 13,6 g (1/10 mole)

La réaction est effectuée selon le processus général, après réaction on extrait les chlorosilanes formés par distillation. On obtient ainsi 5,5 g d'un mélange de chlorodisilanes qui ont pu être dosés par CPV :

	% relatifs
$Me_3Si-SiCl_3$	71 %
$Me_3Si-SiCl_2Me$	14 %
$Me_2ClSi-SiCl_3$	15 %

La structure de ces chlorosilanes fut par la suite confirmée par réaction de ce mélange sur $CuCl_2$ (obtention de $SiCl_4$, $MeSiCl_3$, Me_2SiCl_2 et Me_3SiCl).

Par hydrolyse du résidu restant, après distillation, on obtient 6 g de MeCOPh.

Rdt : 50 % E : 102/25 n_D^{20} : 1,5375

TABLEAU XLV

ANALYSE DES HALOGENODISILANES

N°	halogénodisilanes	M	Analyses % Calc. Tr.			
			C	H	Si	Cl (ou Br)
1	$Me_3Si-SiMe_2Cl$	166,8	36,00 36,28	9,06 9,01	33,68 33,78	21,26 20,83
2	$MeSi-SiMe_2Br$	211,3	28,43 28,50	7,16	26,59	37,83 37,36
3	$MeEt_2Si-SiMeEtCl$	208,9	46,00 46,12	10,13 10,13	26,81 26,90	16,98 16,48
4	$MeEt_2Si-SiEt_2Cl$	222,9	48,49 48,53	10,40 10,50	25,20 25,31	15,91 15,40
5	$Et_3Si-SiEt_2Cl$	236,9	50,69 50,79	10,63 10,65	23,71 23,80	14,97 14,50
6	$Me_2PhSi-SiMe_2Cl$	228,9	52,48 52,65	7,49 7,53	24,54 24,70	15,49 14,65
7	$Me_3Si-SiPh_2Cl$	290,9	61,92 62,34	6,58 6,50	19,31 19,33	12,19 11,56
8	$Ph_3Si-SiPh_2Cl$	477,1	75,51 75,02	5,28 5,28	11,77 11,70	7,43 7,35
9	$Me_2ClSi-SiMe_2Cl$	187,2	25,66 25,46	6,46 6,58	30,00 29,88	37,87 37,22
10	$Me_2BrSi-SiMe_2Br$	276,2	17,40 17,55	4,38 4,37	20,34 19,97	57,88 56,02
11	$Et_2ClSi-SiEt_2Cl$	243,3	39,49 39,60	8,29 8,23	23,09 23,08	29,14 29,03
12	$Me_3Si-SiCl_3$	207,7	17,35 17,57	4,37 4,35	27,05 27,25	51,22 50,36
13	$Me_3Si-SiMe_2-SiMe_2Cl$	225,0	37,37 37,49	9,41 9,40	37,46 37,60	15,76 14,89
14	$ClMe_2Si-SiMe_2-SiMe_2Cl$	245,4	29,37 29,45	7,39 7,30	34,34 34,45	28,90 27,95

TABLEAU XLVI

Principales caractéristiques d'halogénodisilanes

N°	halogénodisilane	E°/mm Hg ou F°	n_D^{20}	d_4^{20}
1	$Me_3Si-SiMe_2Cl$	134/760	1,4430	0,865
2	$Me_3Si-SiMe_2Br$	148 (F:35)	-	-
3	$MeEt_2Si-SiMeEtCl$	90/25	1,4742	-
4	$MeEt_2Si-SiEt_2Cl$	105/25	1,4803	-
5	$Et_3Si-SiEt_2Cl$	98/1	1,4896	0,937
6	$Me_2PhSi-SiMe_2Cl$	119/20	1,5228	0,985
7	$Me_3Si-SiPh_2Cl$	95/1	1,5318	-
8	$Ph_3Si-SiPh_2Cl$	F : 155	-	-
9	$Me_2ClSi-SiMe_2Cl$	147	1,4545	1,010
10	$Me_2BrSi-SiMe_2Br$	170 (F:60)	-	-
11	$Et_2ClSi-SiEt_2Cl$	127/25	1,5090	-
12	$Me_3Si-SiCl_3$	45/25 F:25	-	-
13	$Me_3Si-SiMe_2-SiMe_2Cl$	85/25	1,4735	0,880
14	$ClMe_2Si-SiMe_2-SiMe_2Cl$	105/25	1,4847	0,980

II - ANHYDRIDES D'ACIDES

A - Monosubstitution

Exemple type :

Action de l'anhydride acétique sur l'hexaméthyldisilane

Hexaméthydisilane	: 14,6 g (1/10 mole)
Anhydride acétique	: 10,2 g (1/10 mole)
Chlorure d'aluminium	: 27,2 g (1/5 mole)
NaCl (anhydre)	: 20,0 g

On opère comme précédemment.

Après réaction avec chauffage, à 80°, pendant 2 heures, on additionne 20 g de chlorure de sodium puis on chauffe le mélange à 70° pendant 1 heure.

On procède ensuite à une première distillation sous vide en recueillant les produits dans un piège à -70°.

Une deuxième distillation sous pression atmosphérique donne 2,8 g d'acétone et 8,5 g d'acétate de pentaméthyldisilyle et 4 g d'hexaméthyldisi lo .

Après hydrolyse du résidu selon le mode opératoire vu précédemment nous recueillons 0,7 g d'acétone et 1,3 g de $Me_5Si_2O\ Si_2Me_5$.

MeCOMe

Rdt : 60 % E : 56°/760 n_D^{20} : 1,3588 d_4^{20} : 0,792

$Me_3Si\text{-}SiMe_2OCOMe$

Rdt : 45 % E : 158°/760 n_D^{20} : 1,4128 d_4^{20} : 0,880

Toutes les autres réactions ont été effectuées selon le même mode opératoire.

Les analyses et les principales caractéristiques des esters siliciées ainsi synthétisés sont rassemblées dans les tableaux XLVIII et XLIX.

B - Disubstitution

Exemple type :

Action de l'anhydride acétique sur l'hexaméthyldisilane

Hexaméthydisilane	: 7,3 g (1/20 mole)
Anhydride acétique	: 10,2 g (1/10 mole)
Chlorure d'aluminium	: 27,2 g (1/5 mole)
NaCl (anhydre)	: 20 g

On procède selon le mode opératoire général. Après réaction avec chauffage à 100° pendant 2 heures, on additionne 20 g de chlorure de sodium puis on chauffe le mélange à 80° pendant 2 heures.

On procède ensuite à une première distillation sous vide pour séparer les esters siliciés formés ainsi que l'acétone du résidu solide. Une deuxième distillation donne 1,2 g de MeCOMe, 0,9 g de $Me_3SiSiMe_3$, 1,0 g de $Me_3Si\text{-}SiMe_2OCOMe$, 3,5 g de $MeCOOMe_2Si\text{-}SiMe_2OCOMe$.

$MeCOOMe_2Si\text{-}SiMe_2OCOMe$

Rdt : 28 % E : 108°/25 n_D^{20} : 1,4193

La structure symétrique de ce composé est établie par RMN ; présence d'un seul pic pour les groupes méthyles liés au silicium (δ = 0,4 ppm).

Toutes les autres réactions de disubstitution ont été effectuées selon le même mode opératoire.

Les analyses et les principales caractéristiques des esters siliciés obtenus sont rassemblées dans les tableaux XLVIII et XLIX.

Après hydrolyse du résidu, nous recueillons 0,5 g d'acétone et 1,0 g de $Me_5Si_2OSi_2Me_5$.

MeCOMe

Rdt : 60 % E : 56°/760 n_D^{20} : 1,3585 d_4^{20} : 0,789

$Me_3Si-SiMe_2OCOMe$

Rdt : 11 % E : 153°/760 n_D^{20} : 1,4123.

TABLEAU XLVIII

Analyse des esters de pentaalkyldisilyle
et des diesters de tétraalkyldisilyle

N°	Esters	M théorique	Analyse Calc. % : Tr.		
			C	H	Si
1	$Me_3Si-Si(Me_2)OOCMe$	190,39	44,16 44,26	9,53 9,58	29,51 29,55
2	$Me_3Si-Si(Me_2)OOCEt$	204,42	47,00 47,21	9,86 9,89	27,48 27,52
3	$Me_3Si-Si(Me_2)OOC$ n-Pr	218,45	49,48 49,40	10,15 10,20	25,72 25,81
4	$Me(Et_2)Si-Si(Me)(Et)OOCMe$	232,47	51,66 51,86	10,41 10,50	24,17 24,07
5	$Me(Et_2)Si-Si(Et_2)OOCMe$	246,50	53,59 53,69	10,63 10,68	22,79 22,73
6	$Et_3Si-Si(Et_2)OOCMe$	260,52	55,32 55,45	10,83 10,92	21,56 21,52
7	$Me_3Si-Si(Ph_2)OOCMe$	314,53	64,91 65,17	7,05 7,07	17,86 17,74
8	$Me_2(MeCOO)Si-Si(Me_2)OOCMe$	234,33	41,00 41,99	7,74 7,83	27,31 23,57
9	$Me_2(EtCOO)Si-Si(Me_2)OOCEt$	262,46	45,76 46,13	8,45 8,52	21,41 21,23
10	$Me_2(n\text{-}PrCOO)Si-Si(Me_2)OOC$ n-Pr	290,51	49,61 50,81	9,02 9,09	19,34 19,32

TABLEAU XLIX

Caractéristiques principales de divers esters siliciés

N°	Esters siliciés	E°/mm Hg ou F°	n_D^{20}	d_4^{20}	IR $\nu(C=O)$ cm^{-1}
1	$Me_3Si-SiMe_2COOMe$	158/760	1,4128	0,880	1725
2	$Me_3Si-SiMe_2COOEt$	173/760	1,4155	0,875	1724
3	$Me_3Si-SiMe_2COO$ n-Pr	185/758	1,4185	0,869	1724
4	$MeEt_2Si-SiEtMeCOOMe$	120/25	1,4525	0,994	1722
5	$MeEt_2Si-SiEt_2COOMe$	135/25	1,4627	0,971	1722
6	$Et_3Si-SiEt_2COOMe$	105/1,5	1,4715	0,940	1722
7	$Me_3Si-SiPh_2COOMe$	F : 38	-	-	1720
8	$MeCOOMe_2Si-SiMe_2COOMe$	108/25	1,4193	1,027	1720
9	$EtCOOMe_2Si-SiMe_2COOEt$	127/25	1,4232	1,021	1720
10	n-$PrCOOMe_2Si-SiMe_2COO$ n-Pr	103/1	1,4299	1,015	1719

CHAPITRE IV

R E A C T I O N E N M I L I E U H M P T

Toutes ces réactions sont effectuées dans un ballon à deux tubulures surmonté d'un réfrigérant ascendant lui-même relié à une colonne à chlorure de calcium.

Lorsque l'hydrogénosilane formé est volatil à la température de la réaction, il est recueilli sur une cuve à eau.

I - REACTIONS AVEC LES ALCOOLS

Les analyses et les principales caractéristiques des alcoxysilanes synthétisés sont rassemblées dans les tableaux L et LI.

Exemple type :

A - Action de l'éthanol sur l'hexaméthyldisilane

Hexaméthyldisilane	: 14,6 g (1/10 mole)
Ethanol	: 4,5 g (1/10 mole)
Na	: 0,08 g
HMPT	: 10 g

On fait tomber goutte à goutte l'alcool sur le mélange disilane/HMPT chauffé à 80° en présence du catalyseur.

L'addition terminée, on poursuit le chauffage à cette température pendant une heure. Le triméthylsilane formé est recueilli sur la cuve à eau.

On obtient ainsi 2,1 litre de gaz contenant :

75 % de $HSiMe_3$ et 25 % d'hydrogène.

On sépare les autres produits siliciés du HMPT par distillation sous vide après avoir enlevé le sodium.

Une seconde distillation donne :

9,6 g de Me_3SiOEt; 2,5 g de $Me_3Si\text{-}SiMe_3$ restant souillé de quelques traces de siloxane.

$HSiMe_3$	Rdt : 68 %
Me_3SiOEt	Rdt : 83 %

Pour les autres réactions le mode opératoire est identique excepté pour le triméthyl-1,1,1 triphényldisilane.

B - Action de l'éthanol sur le triméthyl-1,1,1 triphényldisilane

$Me_3Si\text{-}SiPh_3$	:	15,5 g (0,05 mole)
EtOH	:	3,2 g (0,07 mole)
Na	:	0,10 g
HMPT	:	10 g

La réaction est effectuée selon le mode opératoire général mais après chauffage, on verse les produits sur de l'eau glacée afin d'éliminer le HMPT. La partie organique de la solution est extraite rapidement à l'éther.

La couche éthérée est décantée, neutralisée si nécessaire puis lavée à l'eau pure ; enfin elle est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après distillation de l'éther, on recueille 4,8 g de Me_3SiOEt, 0,6 g d'hexaméthylsiloxane, 2,0 g de $HSiPh_3$ et 6,0 g de Ph_3SiOEt.

Il est à remarquer qu'au cours de cette réaction, nous n'obser-

TABLEAU L

ANALYSE DES ALCOXYSILANES OBTENUS

N°	Dérivés siliciés	M	Analyse % Calc. Tr.		
			C	H	Si
1	Me_3SiOMe	104,2	46,09 45,77	11,61 11,64	26,95 27,50
2	Me_3SiOEt	118,3	50,78 49,93	11,93 11,92	23,75 24,46
3	$Me_3SiOnPr$	132,3	54,48 54,38	12,19 12,23	21,23 21,32
4	$Me_3SiOiPr$	132,3	54,48 54,49	12,19 12,20	21,23 21,25
5	$Me_3SiOnBu$	146,3	57,46 57,37	12,40 12,43	19,20 19,29
6	$Me_3SiOtBu$	146,3	57,46 57,33	12,40 12,45	19,20 19,29
7	$Me_3SiOC(Et)Me_2$	160,3	59,93 59,87	12,57 12,60	17,52 17,70
8	$Me_3SiOC_6H_{11}$	172,3	62,72 62,60	11,70 11,74	16,30 16,41
9	Me_3SiOCH_2Ph	180,3	66,61 66,54	8,94 8,95	15,58 15,67
10	$Me_3SiOCH_2CH_2Ph$	194,4	57,98 67,92	9,34 9,39	14,45 14,50
11	$Me_3SiOCH_2-CH=CH_2$	130,3	55,32 55,21	10,83 10,88	21,56 21,59
12	$Me_3SiOCH_2-CH=CHPh$	206,4	69,84 69,80	8,79 8,83	13,61 13,69
13	$MeEt_2SiOMe$	132,3	54,48 54,26	12,19 12,22	21,23 21,38
14	$MeEt_2SiOnBu$	174,4	62,00 61,91	12,72 12,76	16,11 16,17
15	$MeEt_2SiOtBu$	174,4	62,00 61,95	12,72 12,76	16,11 16,15
16	$Et_2SiOnBu$	188,4	63,76 63,68	12,84 12,88	14,91 15,03
17	$Et_3SiOtBu$	188,4	63,76 63,58	12,84 12,88	14,91 15,03
18	Ph_3SiOEt	304,5	78,90 78,78	6,62 6,65	9,23 9,38
19	$Ph_3SiOnBu$	332,5	79,47 79,44	7,28 7,82	8,45 8,53

TABLEAU LI

CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DES ALCOXYSILANES SYNTHETISES*

N°	Dérivés siliciés	Rdt %	Eb°/mm Hg	n_D^{20}	d_4^{20}
1	Me_3SiOMe	82	57/760	1,3678	0,756
2	Me_3SiOEt	83	76/760	1,3742	0,757
3	Me_3SiO n-Pr	82	102/760	1,3838	0,768
4	Me_3SiO i-Pr	87	88/760	1,3782	-
5	Me_3SiO n-Bu	80	124/760	1,3925	0,777
6	Me_3SiO t-Bu	85	103/760	1,3913	0,774
7	$Me_3SiOC(Et)Me_2$	82	131/760	1,3980	0,783
8	$Me_3SiOC_6H_{11}$	85	170/760	1,4318	0,857
9	Me_3SiOCH_2Ph	78	100/25	1,4773	0,950
10	$Me_3SiOCH_2CH_2Ph$	85	110/25	1,4739	0,909
11	Me_3SiOCH_2-CH=CH_2	62	100/760	1,3904	0,783
12	Me_3SiOCH_2-CH=CHPh	54	138/25	1,5105	0,938
13	$MeEt_2SiOMe$	76	114/760	1,4001	-
14	$MeEt_2SiO$ n-Bu	87	172/760	1,4095	0,806
15	$MeEt_2SiO$ t-Bu	35	165/760	1,4115	0,800
16	Et_3SiO n-Bu	82	100/25	1,4226	0,821
17	Et_3SiO t-Bu	82	178/760	1,4181	0,812
18	Ph_3SiOEt	40	-	-	-
19	Ph_3SiO n-Bu	32	141/1 F=53	-	-

x ces alcoxysilanes sont synthétisés lors des réactions résumées dans les tableaux XXIX et XXX .

vons pas la formation de $HSiMe_3$. On obtient uniquement un dégagement gazeux d'hydrogène provenant de la réaction de $HSiPh_3$ sur l'éthanol.

Toutes les autres réactions sur le triméthyl-1,1,1 triphényl disilane ont été effectuées selon ce procédé.

C - Dégradation de l'allyloxytriméthylsilane

$CH_2=CH-CH_2OSiMe_3$	: 7,5 g (1/20 mole)
Na	: ε
HMPT	: 10 g

On chauffe le mélange à 80-90° pendant une heure. Par distillation on recueille 2,1 g de $CH_2=CH-CH_2OSiMe_3$ qui n'a pas été dégradé, 2,0 g d'éther-oxyde $(CH_2=CH-CH_2)_2O$ et 2,5 g de siloxane $Me_3SiOSiMe_3$.

II - REACTIONS AVEC LES CETONES

A - Méthode I

La réaction est effectuée selon les conditions opératoires employées pour les alcools mais on ne chauffe pas après l'addition de la cétone. Cependant, dans ce cas, on a employé différents catalyseurs: Na, NaH, $NaNH_2$ et K. Avec tous ces catalyseurs, la réaction a pu avoir lieu.

Par contre, avec Li, Ca ou Mg, la réaction n'intervient pas et l'on recueille, après chauffage d'une heure, les produits de départ.

Cette méthode a été aussi employée dans le cas de la cétone hexadeutériée $(D_3C)_2C=O$.

Action de l'acétone-d_6 avec l'hexaméthyldisilane

Hexaméthyldisilane	: 3,6 g (1/40 mole)
Acétone-D_6	: 1,6 g (1/40 mole)
Na	: ε
HMPT	: 5 g

La réaction est effectuée selon le mode opératoire général et on obtient un dégagement gazeux de Me_3SiD, bande $\nu(SiD)$ à 1520 cm^{-1} sans bande à 2110 cm^{-1} $[\nu(SiH)]$.

B - Méthode II

On fait tomber goutte à goutte 0,1 M de cétone dans le mélange de 0,2 M de disilane/10 g de HMPT porté à 90° en présence d'un petit fragment de sodium (0,1 g environ).

On prend soin auparavant de faire barboter de l'argon dans le HMPT pendant 5 minutes. Après l'addition, on refroidit le milieu réactionnel en plongeant le ballon dans de l'eau glacée puis on verse 100 cm^3 de pentane dans le milieu ; on retire le sodium, puis, on élimine le HMPT en traitant la solution par de l'eau glacée. La partie organique de la solution est extraite au pentane. La phase organique est décantée, neutralisée puis lavée à l'eau pure. Après séchage de cette phase organique sur du sulfate de sodium anhydre, on distille. Lorsque plusieurs énoxysilanes isomères sont formés, ils sont dosés par CPV (carbowax 20 M à 10 %) et par RMN.

C - Méthode III

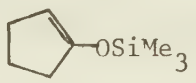
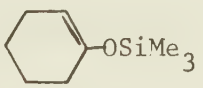
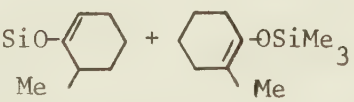
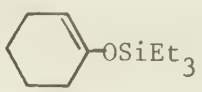
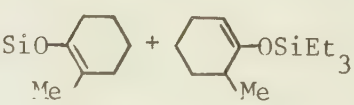
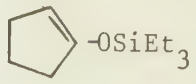
On porte le mélange hexaméthyldisilane (0,2 mole), cétone (0,1 mole) et HMPT (10 g) à 90° puis on introduit une quantité catalytique de sodium.

Aussitôt, la réaction démarre au niveau du sodium et elle est très rapide (durée 1 minute). Dès le début du dégagement de Me_3SiH, on refroidit puis on dilue le milieu par 100 cm^3 de pentane ; on traite ensuite la solution comme dans la méthode précédente.

Les analyses et les principales caractéristiques des énoxisilanes synthétisés selon cette méthode ou selon la méthode II, sont rassemblées dans les tableaux LII, LIII et LIV ; pour décrire les spectres RMN, nous avons employé les abréviations :

T A B L E A U LII

Analyse des énoxysilanes obtenus

N°s	Enoxysilanes	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. : C	H	Si
1	$H_2C=C(Me)OSiMe_3$	130,3	55,32 55,21	10,83 10,87	21,56 21,60
2	$H_2C=C(Et)OSiMe_3$ $MeCH=C(Me)OSiMe_3$	144,3	58,27 58,17	11,18 11,20	19,47 19,50
3	$MeCH=C(Et)OSiMe_3$	158,3	60,09 59,98	11,46 11,49	17,74 17,81
4	$H_2C=C(iPr)OSiMe_3$ $Me_2C=C(Me)OSiMe_3$	158,3	60,09 59,05	11,46 11,50	17,74 17,78
5	$Me_2C=C(Et)OSiMe_3$ $MeCH=C(iPr)OSiMe_3$	172,3	62,72 62,75	11,70 11,75	16,30 16,30
6	$H_2C=C(tBu)OSiMe_3$	172,3	62,72 62,60	11,70 11,73	16,30 16,35
7		156,3	61,47 61,42	10,32 10,39	17,97 18,03
8		170,3	63,46 63,32	10,65 10,68	16,49 16,53
9		184,4	65,15 65,07	10,94 11,01	15,24 15,26
10	$H_2C=C(Ph)OSiMe_3$	192,3	68,69 68,60	8,39 8,42	14,60 14,65
11	$H_2C=C(Et)OSiEt_3$ $MeCH=C(Me)OSiEt_3$	186,4	64,44 64,38	11,90 11,95	15,07 15,11
12	$MeCH=C(Et)OSiEt_3$	200,4	65,93 65,92	12,07 12,10	14,02 14,06
13	$H_2C=C(tBu)OSiEt_3$	214,4	67,22 67,08	12,22 12,27	13,10 13,14
14		212,4	67,85 67,72	11,39 11,44	13,22 13,27
15		226,4	68,96 68,85	11,57 11,24	12,40 12,46
16		198,4	66,60 66,44	11,18 11,24	14,16 14,19

s : singulet
d : doublet
t : triplet
q : quadruplet
m : multiplet

III - EMPLOI DE L'ETHANOLATE DE SODIUM

1) - A froid

La réaction est effectuée selon la méthode I excepté que le sodium est remplacé par une quantité catalytique d'éthanolate de sodium et la température maintenue à 20°. La réaction a lieu facilement.

2) - A chaud

Le mode opératoire est identique au précédent mais la température est portée à 90°. Dans ces conditions, avec une quantité catalytique d'éthanolate, la réaction démarre mais ne se poursuit pas. Pour que la réaction soit complète, on doit ajouter 1 g d'éthanolate de sodium.

TABLEAU LIII

Principales caractéristiques d'énoxysilanes
renfermant un groupe $SiMe_3$

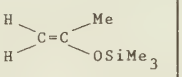
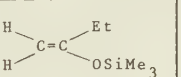
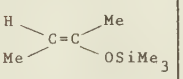
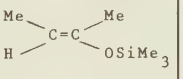
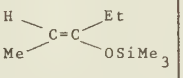
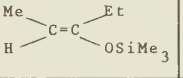
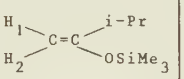
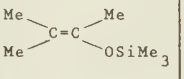
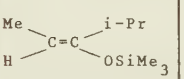
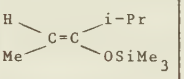
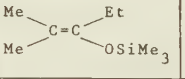
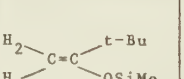
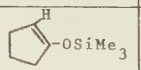
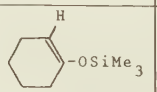
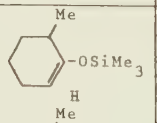
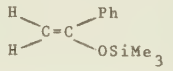
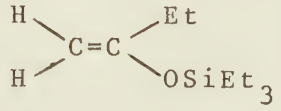
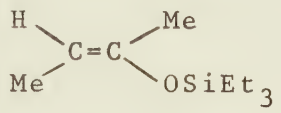
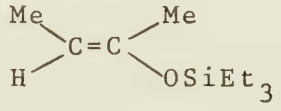
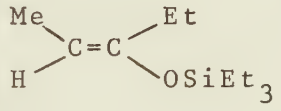
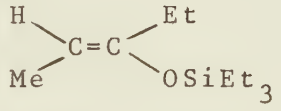
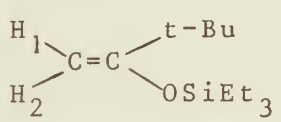
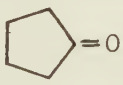
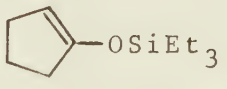
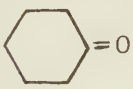
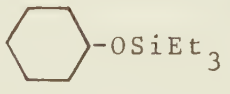
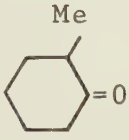
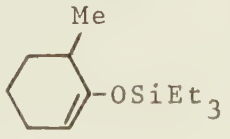
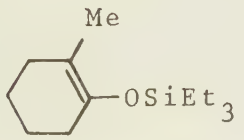
N°	Cétone	E/mmHg	n_D^{20}	énoxysilanes	IR ν(C=C) cm^{-1}	RMN H vinyl. δ : ppm. J : Hz
1	MeCOMe	93/760	1,3965		1637	δ : 3,91 (s)
2	MeCOEt	117/760	1,4075		1635	δ : 3,93 (s)
					1685	δ : 4,4(q de q) J : 6,5 et 0,9
					1675	δ : 4,54(q de q) J : 6,5 et 0,9
3	EtCOEt	135/760	1,4155		1674	δ : 4,40(q de t) J : 6,6 et 0,9
					1668	δ : 4,50(q de t) J : 6,6 et 0,9
4	MeCOi-Pr	134/760	1,4145		1634	δ : 3,78 (d) J : 1,2
					1677	δ : 3,90 (d) J : 1,2
5	EtCOi-Pr	53/25	1,4240		1663	δ : 4,47(q de q) J : 6,9 et 0,8
					1675	δ : 4,39 (q) J : 6,8
					1678	
6	MeCOt-Bu	41/25	1,4100		1625	δ : 3,78 (d) J : 1,4
					1665	δ : 3,93 (d) J : 1,4
7			1,4397		1645	δ : 4,52 (m)
8		65/22	1,4455		1671	δ : 4,75 (m)
9		42/3	1,4448		1665	δ : 4,58 (t) J : 3,3
					1685	-
10	MeCOPh	60/2	1,5008		1620	δ : 4,27 (d) J : 1,7 δ : 4,73 (d) J : 1,7

TABLEAU LIV

Caractéristiques principales d'énoxysilanes renfermant le groupe $SiEt_3$

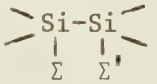
N°	Cétone	E°/mm Hg	n_D^{20}	Enoxysilanes	IR $\nu(\text{C=C})$ cm^{-1}	RMN H vinyl δ : ppm J : Hz
1	MeCOEt	88/25	1,4387		1630	δ : 3,93 (s)
					1682	δ : 4,34 (q) J : 6,5
					1680	δ : 4,56 (q) J : 6,5
2	EtCOEt	100/25	1,4427		1670	δ : 4,6(q de t) J : 6,4 et 0,9
					1674	: 4,4(q de t) J : 6,5 et 0,8
3	MeCO t-Bu	102/25	1,4358		1620 1640	δ : 3,81 (d) J : 1,4 δ : 3,93 (d) J : 1,4
4		112/25	1,4577		1650	δ : 4,56 (m)
5		125/25	1,4628		1670	δ : 4,80 (m)
6		83/1	1,4657		1656	δ : 4,68 (t) J : 3,5
					1686	

DEUXIEME PARTIE

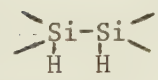
-:-

PREPARATION ET ETUDE DE PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSICOCHIMIQUES DE DISILANES DIFONCTIONNELS

Nous envisagerons dans cette deuxième partie la synthèse et l'étude de propriétés physicochimiques et chimiques de disilanes " difonctionnels" .

Nous appellerons ainsi des disilanes du type  où les liaisons non explicitées sont des liaisons SiC alors que SiΣ et SiΣ' représentent des liaisons plus réactives telles que SiH , SiX(Cl ou Br) ou SiOR .

Ce travail sur les disilanes difonctionnels a été réalisé en vue de nous aider à résoudre des problèmes posés par la synthèse et l'étude structurale de disilanes tétrafonctionnels mono ou bicycliques.

Nous avons tout d'abord entrepris des recherches sur des disilanes du type  que nous appellerons, pour plus de compréhension, des dihydrogéno-1,2 disilanes.

Certains de ces composés peuvent être obtenus par réduction des dichloro-1,2 disilanes par $LiAlH_4$ (168) (169) . Cependant, cette méthode n'est pas générale et les rendements sont inférieurs à ceux obser-

vés dans les réductions des chlorosilanes du fait de l'intervention de réactions secondaires telles que la scission de la liaison Si-Si. .

Aussi avons-nous préféré préparer ces disilanes par synthèse directe.

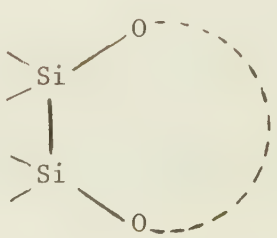
L'obtention de ces dihydrogéno-1,2 disilanes était importante pour plusieurs raisons.

Du point de vue synthétique tout d'abord, ils peuvent servir de composés de départ pour préparer divers disilanes difonctionnels en particulier des dihalogéno-1,2 disilanes.

Or, dans la première partie de ce travail, nous avons vu que l'obtention de ces derniers dérivés, par réaction des halogénures d'acides sur les hexaalkyl-, aryl disilanes, n'était pas aussi aisée que celle des monohalogénodisilanes (rendement de 50 % et difficulté d'obtenir le produit pur) .

Nous verrons aussi que ces dihydrogéno-1,2 disilanes peuvent conduire facilement aux hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes $\rangle$Si(H)-Si(X)$\langle$, composés nouveaux, intéressants car renfermant deux sites de réactivités différentes. D'autre part, ces dihydrogéno-1,2 disilanes peuvent servir pour réaliser des études spectrales aussi bien en infrarouge (variation de la fréquence ν (Si-H) en fonction des substituants) qu'en RMN (déplacement chimique et couplage des protons liés aux atomes de silicium).

Dans un deuxième chapitre, nous envisagerons la synthèse et l'étude d'hydrogéno-1 alcoxy-2 disilanes $\rangle$Si(H)-Si(OR)$\langle$ et de dioxa-1,4 disila-2,3 cycloalcanes.



Nous verrons ultérieurement (troisième partie) que les résultats exposés ici, sur la synthèse et les propriétés des disilanes difonctionnels nous ont aidé à résoudre des problèmes posés par la synthèse et l'étude structurale de disilanes tétrafonctionnels mono ou bicycliques.

CHAPITRE PREMIER

DIHYDROGENO-1,2 DISILANES

I - PREPARATION DES DIHYDROGENO-1,2 DISILANES $\gtrless Si(H) - Si(H) \lessgtr$

A - Action d'hydrogénomonochlorosilanes ($\gtrless SiCl(H)$) sur du magnésium

(partie expérimentale p.265).

Cette méthode de synthèse avait tout d'abord permis à H. GILMAN et al. (170) de préparer l'hexaphényldisilane, Ph_6Si_2 à partir de Ph_3SiCl. Ils appliquèrent ensuite cette réaction à des silanes du type $HPh\Sigma SiCl$ (Σ = Me , Et ou Ph) (171) (172) .

$$2HPh\Sigma SiCl + Mg \xrightarrow[90^\circ]{THF} Ph\Sigma Si(H)-Si(H)\Sigma Ph + MgCl_2$$

Nous avons été amenés à étendre cette réaction à toute une série d'arylchlorosilanes renfermant une liaison Si-H (tableau LV).

Nous avons pu aussi obtenir par cette méthode, le méthyl-1 triphényl-1,2,2 disilane, $HPhMeSi-SiPh_2H$, disilane dissymétrique, en

TABLEAU LV

Synthèse de dihydrogéno-1,2 disilanes par action d'hydrogénochlorosilanes, $\geq SiHCl$, sur du magnésium

N°	Chlorosilane	Disilane	Rdt %	F °C
1	$HMePhSiCl$	$HMePhSi-SiPhMeH$	53	liquide
2	HPh_2SiCl	$HPh_2Si-SiPh_2H$	57	79
3	$H(p\text{-}FC_6H_4)_2SiCl$	$H(p\text{-}FC_6H_4)_2Si-Si(p\text{-}FC_6H_4)_2H$	48	116
4	$H(m\text{-}ClC_6H_4)_2SiCl$	$H(m\text{-}ClC_6H_4)_2Si-Si(m\text{-}ClC_6H_4)_2H$	43	71
5	$H(p\text{-}ClC_6H_4)_2SiCl$	$H(p\text{-}ClC_6H_4)_2Si-Si(p\text{-}ClC_6H_4)_2H$	42	74
6	$H(p\text{-}BrC_6H_4)_2SiCl$	$H(p\text{-}BrC_6H_4)_2Si-Si(p\text{-}BrC_6H_4)_2H$	42	59
7	$H(m\text{-}MeC_6H_4)_2SiCl$	$H(m\text{-}MeC_6H_4)_2Si-Si(m\text{-}MeC_6H_4)_2H$	44	92
8	$H(p\text{-}MeC_6H_4)_2SiCl$	$H(p\text{-}MeC_6H_4)_2Si-Si(p\text{-}MeC_6H_4)_2H$	52	98
9	$H(m\text{-}MeOC_6H_4)_2SiCl$	$H(m\text{-}MeOC_6H_4)_2Si-Si(m\text{-}MeOC_6H_4)_2H$	38	liq.visq.
10	$H(p\text{-}MeOC_6H_4)_2SiCl$	$H(p\text{-}MeOC_6H_4)_2Si-Si(p\text{-}MeOC_6H_4)_2H$	38	35
11	$H(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2SiCl$	$H(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2Si-Si(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2H$	35	liq.visq.
12	$H(PhCH_2)_2SiCl$	$H(PhCH_2)_2Si-Si(CH_2Ph)_2H$	51	78
13	$HMePhSiCl + HPh_2SiCl$	$HMePhSi-SiPh_2H$	48	25
14	DPh_2SiCl	$DPh_2Si-SiPh_2D$	59	78

partant d'un mélange de HPhMeSiCl et de HPh_2SiCl (essai 13) .

De même, l'emploi d'un chlorodeutérosilane tel que DPh_2SiCl , permet de synthétiser le dideutéro-1,2 disilane , $DPh_2Si-SiPh_2D$ (essai 14) .

Cependant cette méthode ne nous a pas permis de synthétiser des tétraalkyl-1,1,2,2 disilanes $HR_2Si-SiR_2H$, et ceci quel que soit le solvant employé : THF , HMPT , TMU, THF/HMPT , benzène, toluène . Dans tous les cas, après distillation, nous avons récupéré la majorité du dérivé chlorosilicié de départ à côté d'un peu de tétraalkyl-1,1,3,3 disiloxane provenant d'une hydrolyse partielle au cours des manipulations et peut-être d'une oxydation, éventuelle, par certains solvants (THF , HMPT) .

En conclusion, la synthèse de dihydrogéno-1,2 disilanes à partir de monochlorosilanes, en présence de magnésium dans le THF comme solvant, ne se révèle praticable que si le chlorosilane de départ renferme au moins un groupe aryle.

Pour obtenir des dihydrogéno-1,2 tétraalkyldisilanes, nous avons donc recherché une autre méthode.

B - Action d'hydrogénochlorosilanes (>SiCl(H)) sur du sodium

1 - Synthèse de disilanes

(partie expérimentale : p.271)

L'action du sodium sur des chlorosilanes a été employée dès 1911 pour obtenir l'hexaphényldisilane, à partir du triphénylchlorosilane (173) (174) .

Cette synthèse fut reprise par la suite par H. GILMAN et

T.C. WU (51) pour préparer des hexaalkyl- et aryldisilanes.

On pouvait craindre, a priori, que l'extension de cette méthode au cas de disilanes renfermant des liaisons SiH soit contrariée par la réactivité de ces liaisons vis-à-vis des métaux alcalins.

En effet, divers auteurs (115) (175) ont montré que certains métaux alcalins (Li ou K) ou l'alliage Na/K pouvaient scinder la liaison Si-Si de disilanes ou la liaison Si-H d'hydrogénosilanes. On pouvait donc redouter que dans le cas des dihydrogéno-1,2 disilanes, l'accumulation, dans ce type de molécules, de liaisons Si-Si et de liaisons Si-H rendent ces structures particulièrement sensibles aux métaux alcalins.

Nous avons toutefois remarqué que le sodium semblait présenter une activité réduite vis-à-vis de la liaison Si-H ce qui nous a incité à tenter la synthèse de tétraalkyl- ou aryldihydrogéno-1,2 disilanes à partir d'hydrogénochlorosilanes en présence de ce métal, par extension de la méthode que nous avions pratiquée pour la synthèse d'hexaalkyl- ou aryl-disilanes (1ère partie - chapitre premier) .

Effectivement nous avons pu, en général, réaliser cette synthèse de façon satisfaisante.

La réaction est effectuée en faisant tomber le chlorosilane sur un excès de sodium pulvérisé dans du toluène ou du xylène porté au reflux en maintenant une agitation très vigoureuse. Après quelques heures de chauffage (environ 5 heures) on recueille finalement le disilane, le plus souvent par distillation, en ayant soin d'opérer sous pression suffisamment réduite dans le cas de certains dérivés ; on a en effet pu constater par exemple lors d'un essai d'isolation de $Pr_4Si_2H_2$ sous 760 mm que ce dérivé tend à se décomposer violemment.

Les rendements en produit final, calculés par rapport au

TABLEAU LVI

Synthèse de dihydrogéno-1,2 disilanes par action d'hydrogénochlorosilanes, ≥SiHCl, sur du sodium

N°	Chlorosilane	Polysilane	Rdt %	Eb ou F °C	n_D^{20}
1	HMe_2SiCl	$HMe_2Si-SiMe_2H$	74	81/760	1,4282
2	DMe_2SiCl	$DMe_2Si-SiMe_2D$	75	81/760	1,4300
3	HEt_2SiCl	$HEt_2Si-SiEt_2H$	68	90/25	1,4572
4	H n-Pr_2SiCl	H n-Pr_2Si-Si n-Pr_2H	45	75/1	1,4606
5	H i-Pr_2SiCl	H i-Pr_2Si-Si i-Pr_2H	38	125/25	1,4712
6	HMePhSiCl	HMePhSi-SiPhMeH	43	120/0,9	1,5798
7	$H(PhCH_2)_2SiCl$	$H(PhCH_2)_2Si-Si(CH_2Ph)_2H$	43	F:77°	-
8	HMe_2SiCl + HMePhSiCl	$HMe_2Si-SiMePhH$	50	96/25	1,5224
9	HPh_2SiCl	$HPh_2Si-SiPh_2H$	0	(F:79 °)*	
		$HPh_2Si-SiPh_2-SiPh_2H$	10	F:160°	
10	HMe_2SiCl + HPh_2SiCl	$HMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2H$	12	125/1	1,5772
11	HPh_2SiCl+ 10 HMe_2SiCl	$HMe_2Si-SiPh_2H$	10	120/1	1,5783
		$HMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2H$	8	125/1	1,5772
		$HMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2H$	12	125/1	1,5685
12	DPh_2SiCl+ 10 HMe_2SiCl	$HMe_2Si-SiPh_2D$	10	115/0,8	1,5801
		$HMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2H$	10	128/1	1,5775
		$HMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2H$	12	128/1	1,5685
13	3 DMe_2SiCl + HPh_2SiCl	$DMe_2Si-SiPh_2H$	3	120/1,5	1,5789
		$DMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2D$	12	126/0,8	
		$DMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2D$	13	126/0,8	

* point de scission du disilane préparé selon la méthode de H. GILMAN (voir page 166)

chlorosilane initial, sont compris entre 40 et 75 % (tableau LVI) ; ils sont donc assez variables ; il peut y avoir à cela plusieurs causes :

Tout d'abord, on peut remarquer qu'un peu de chlorosilane se retrouve parfois en fin d'opération. On peut aussi noter la présence de faibles quantités de siloxanes. Par ailleurs il est possible que, dans certains cas, le rendement soit abaissé par un peu de décomposition au cours de la distillation du dihydrogéno-1,2 disilane.

De toutes façons, à la fin de chaque expérience, on obtient un résidu de produits lourds, plus ou moins important, qui ne semble pas contenir de polysiloxanes (absence de bande ν_a(SiOSi) en infrarouge) et qui paraît constitué par des polysilanes.

Lorsqu'on prend comme chlorosilane de départ le diphényl-chlorosilane, HPh_2SiCl, on ne trouve pas trace, cette fois, en fin d'opération du disilane correspondant (tableau LVI - essai 9) . Le produit le plus léger que nous ayons isolé est le trisilane , $HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$, que nous avons extrait de la masse des produits lourds formés soit par cristallisation, soit par chromatographie en phase liquide.

La présence de deux groupes phényles sur le même atome de silicium rend donc particulièrement réactive la liaison Si-H.

Sans aborder pour l'instant la discussion du mécanisme réactionnel notons cependant quelques uns des résultats que nous avons obtenus en utilisant comme produit de départ des mélanges de HPh_2SiCl et HMe_2SiCl.

Lorsqu'on prend des proportions équimoléculaires de ces deux composés (essai 10) on isole uniquement un trisilane $HMe_2Si\text{-}SiPh_2\text{-}SiMe_2H$ ainsi que des produits lourds. Par contre, avec une quantité de HMe_2SiCl 10 fois plus importante que celle de HPh_2SiCl (essai 11) on obtient un mélange de disilane, $HMe_2Si\text{-}SiPh_2H$ et des trisilanes symétriques et dissymétriques , $HMe_2Si\text{-}SiPh_2\text{-}SiMe_2H$ et $HMe_2Si\text{-}SiMe_2\text{-}SiPh_2H$; ces trois

composés sont séparables soit par cristallisation fractionnée soit par chromatographie en phase liquide.

L'essai 11 a été complété par les expériences 12 et 13 réalisées à partir de mélanges de chlorosilanes dans lesquels un seul des deux chlorosilanes est remplacé par son homologue deutérié.

D'après les résultats obtenus on se rend immédiatement compte que ces expériences 12 et 13 mettent en évidence que dans les trisilanes dissymétriques la liaison Si-H ou Si-D du groupe HPh_2Si- (essai 12) ou DPh_2Si- (essai 13) ne provient pas du diphénylchlorosilane de départ.

2 - Discussion

Nous allons essayer de voir à présent comment on peut interpréter l'ensemble des résultats précédents.

a) - Formation des disilanes

En ce qui concerne l'obtention d'hexaalkyl- aryl disilanes par action des chlorosilanes correspondants sur du sodium, M.G. VORONKOV et Yu.I. KHUDOBIN (176) supposent, équations (a) et (b) , la formation, tout d'abord, d'un dérivé métallique du type $\geqslant SiNa$ analogue à celui mis en évidence par A.G. BROOK et H. GILMAN (177) lors de l'action du sodium ou du potassium sur le triphénylchlorosilane.

$$\geqslant SiCl + 2Na \longrightarrow \geqslant SiNa + NaCl \qquad (a)$$

$$\geqslant SiNa + \geqslant SiCl \longrightarrow \geqslant Si-Si\leqslant + NaCl \qquad (b)$$

J.J. EISCH (178) , quant à lui, envisage pour ce type de

réaction soit une évolution pratiquement analogue à celle ci-dessus, soit la formation préliminaire du radical-anion $\left[\geqslant Si\text{-}Cl\right]^{\bullet -}M^{+}$ qui évoluerait ensuite, en présence du métal M vers $\geqslant SiM + MCl$.

L'obtention du radical-anion dépend, en particulier, du potentiel de première ionisation du métal employé et de l'affinité électronique du dérivé antagoniste (179) .

Or le potentiel de première ionisation du sodium est particulièrement faible (5,1 eV) et pour les dérivés chlorosiliciés on peut attendre une bonne affinité électronique étant donné les valeurs importantes qui ont été avancées pour les affinités électroniques des atomes de silicium (1,6 eV) (156) et de chlore (3,61 eV) (180) .

Dans notre cas l'application des considérations de J.J. EISCH conduirait à supposer l'existence d'un radical-anion du type $\left[H\Sigma_2SiCl\right]^{\bullet -}M^{+}$.

Par réaction avec le métal ce radical-anion donnerait ensuite le dérivé métallique $\geqslant SiM$ correspondant. Nous aurions donc de façon générale :

$$H\Sigma\Sigma'SiCl + Na \longrightarrow \left[H\Sigma\Sigma'SiCl\right]^{\bullet -}Na^{+} \qquad (c)$$

$$\left[H\Sigma\Sigma'SiCl\right]^{\bullet -}Na^{+} + Na \longrightarrow H\Sigma\Sigma'SiNa + NaCl \qquad (d)$$

Σ , Σ' = R ou Ph

Ensuite, le dérivé sodé réagirait sur le chlorosilane de départ pour donner le disilane :

$$H\Sigma\Sigma'SiNa + H\Sigma\Sigma'SiCl \longrightarrow \underset{H\ \ H}{\Sigma\Sigma'Si\text{-}Si\Sigma\Sigma'} + NaCl \qquad (e)$$

Mais on peut aussi envisager une autre évolution (qui pourrait avoir lieu au niveau de la surface du métal) :

$$2\left[H\Sigma\Sigma'SiCl\right]^{\bullet-}Na^{+} \longrightarrow \Sigma\Sigma'\underset{H}{Si}-\underset{H}{Si}\Sigma\Sigma' + 2Na^{+}Cl^{-} \qquad (f)$$

Les processus (e) et (f) paraissent, a priori, aussi valables pour rendre compte de la synthèse des disilanes.

b) - Formation des polysilanes $\gtrless\underset{H}{Si}-(Si)_n-\underset{H}{Si}\lessgtr$ $(n\geqslant 1)$

Si les hypothèses précédentes peuvent rendre compte de la synthèse des disilanes on s'aperçoit toutefois qu'elles ne peuvent pas expliquer l'obtention des trisilanes et des polysilanes supérieurs.

Pour interpréter la formation de ces derniers composés, nous sommes amenés à envisager et à discuter différentes évolutions.

-α) 1ère hypothèse : Intervention d'un disilane intermédiaire.

Prenons le cas, particulièrement typique, de HPh_2SiCl qui ne donne pas de disilane, mais conduit au trisilane et à des termes supérieurs.

On pourrait supposer la formation dans un premier stade de disilane suivie de sa réaction sur HPh_2SiCl en présence de sodium pour former le trisilane et les termes supérieurs.

Afin de vérifier si cela intervenait, nous avons fait réagir le diphénylchlorosilane HPh_2SiCl sur le sodium en présence de dideutéro-1,2 tétraphényldisilane, $DPh_2Si-SiPh_2D$, préparé par réaction de DPh_2SiCl en présence de magnésium dans le THF .

Après réaction, nous retrouvons pratiquement la quantité de

départ de disilane entièrement deutérié (absence en I.R de ν(SiH) ; par contre , la présence de ν(SiD) à 1530 cm^{-1}) à côté de trisilane non deutérié et de polysilanes supérieurs.

$$HPh_2SiCl + DPh_2Si\text{-}SiPh_2D \longrightarrow DPh_2Si\text{-}SiPh_2D + HPh_2Si\text{-}SiPh_2\text{-}SiPh_2H$$
$$+ \text{ polysilanes supérieurs}$$

Ce résultat confirme à la fois que l'on ne trouve pas, en fin de réaction, de disilane dû à la réaction de HPh_2SiCl sur lui-même et que, par ailleurs, le trisilane ne peut pas provenir d'une transformation du disilane.

- β) 2ème hypothèse : Formation de dérivés siliciés intermédiaires polysodés

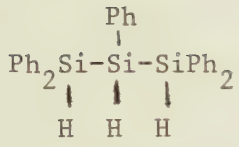
Dans le cas où il se formerait d'abord le dérivé HPh_2SiNa selon les équations (c) et (d) (pages 172) , on peut se demander s'il y a lieu d'envisager la formation ultérieure d'un dérivé disodé, $HPhSiNa_2$ ou même trisodé $HSiNa_3$ provenant de la coupure d'une ou deux liaisons Si-Ph par le métal alcalin comme R.A. BENKESER et D.J. FOSTER (181) l'ont postulé à propos de l'action du sodium sur $HSiPh_3$ dans la décaline, au reflux de celle-ci. D'après ces auteurs $HSiPh_3$ donnerait, dans ces conditions, la suite de réactions :

$$HSiPh_3 \xrightarrow{Na} HPh_2SiNa + PhNa$$
$$(I)$$
$$\downarrow Na$$
$$HPhSiNa_2 + PhNa \qquad (g)$$
$$(II)$$
$$\downarrow Na$$
$$HSiNa_3 + PhNa$$
$$(III)$$

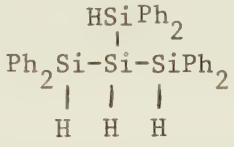
Dans notre cas, si les dérivés sodés (I) , (II) , et (III) se formaient, il semble qu'ils devraient réagir très rapidement sur le chlorosilane présent dans le milieu.

L'absence constatée de disilane conduirait, dans le cadre de la présente hypothèse, à supposer que (I) n'aurait qu'une existence très éphémère et réagirait extrêmement vite avec le sodium pour conduire à (II) puis à (III) . Mais alors, par action de ces composés sur HPh_2SiCl, on devrait obtenir un trisilane tel que (A) ou un tétrasilane tel que (B), ce que nous n'avons jamais observé.

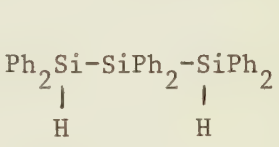
Le seul trisilane observé correspond à (C) .



(A)

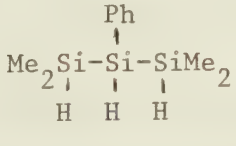


(B)

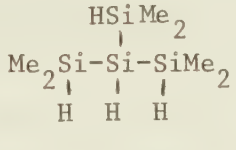


(C)

Quand on opère avec le mélange de chlorosilanes HMe_2SiCl et HPh_2SiCl on devrait obtenir des composés tels que (A') ou (B') (ou des structures dérivant des types A/A' ou B/B' avec dans la même molécule des groupes $-SiPh_2H$ et $-SiMe_2H$) , or nous n'avons jamais isolé les dérivés (A') et (B') (les moins difficiles à extraire et qui devraient être prépondérants, étant donné le large excès de HMe_2SiCl)



(A')



(B')

Il apparaît donc que cette dernière hypothèse ne peut être

retenue car elle ne permet pas d'expliquer la formation des produits observés.

- γ) 3ème hypothèse : Transposition du chlorosilane de départ

Nous pouvons aussi supposer l'intervention d'une transposition du chlorosilane de départ en présence de métaux alcalins.

En effet, il a été montré que HPh_2SiCl peut se transposer de diverses manières.

En présence de $AlCl_3$ on a la transposition (182)

$$2HPh_2SiCl \rightleftharpoons HPhSiCl_2 + HSiPh_3 \qquad (h)$$

Dans ce cas, un groupe phényle et un atome de chlore migrent alors que l'atome d'hydrogène n'intervient pas.

Par contre, en présence de quantités catalytiques de soude, D.R. WEYENBERG et al. (183) ont montré qu'il y avait redistribution des atomes d'hydrogène et de chlore et ils ont ainsi obtenu du diphénylsilane, H_2SiPh_2 et du diphényldichlorosilane, Ph_2SiCl_2.

$$2HPh_2SiCl \rightleftharpoons H_2SiPh_2 + Ph_2SiCl_2 \qquad (i)$$

Cette réaction n'a pas lieu avec HMe_2SiCl.

Dans notre cas, les conditions de WEYENBERG et al. risquent d'être réalisées et nous pourrions, alors, avoir formation de trisilane suivant la réaction :

$$Ph_2SiCl_2 + 2HPh_2SiCl \xrightarrow[(\varepsilon NaOH)]{Na} HPh_2Si\text{-}SiPh_2\text{-}SiPh_2H \qquad (j)$$

Nous n'avons cependant jamais trouvé, dans aucune opération, de H_2SiPh_2 ; toutefois nous avons observé que ce dihydrogénosilane réagissait sur HPh_2SiCl ou HMe_2SiCl en présence de sodium pour donner respectivement les trisilanes symétriques $HPh_2Si-SiPh_2-SiPh_2H$ et $HMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2H$ (absence de trisilane dissymétrique tel que $HMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2H$).

Cette réaction est à rapprocher de celle que H_2SiPh_2 donne avec des amines sous l'influence catalytique du sodium ou d'hydrure de sodium conduisant à la formation de polymères (184) .

La transposition selon l'équation (i) pourrait donc expliquer l'obtention de trisilanes symétriques comme $HMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2H$ mais, par contre, elle ne permet pas d'élucider la formation des trisilanes dissymétriques comme $HMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2H$.

- δ) <u>4ème hypothèse</u> : Intervention d'un silylène ou d'une espèce silylénoïde .

Finalement, pour interpréter la formation de trisilanes (et des termes supérieurs) , nous avons considéré la possibilité d'intervention d'un silylène ou d'une espèce silylénoïde.

La formation intermédiaire, d'un silylène $R_2Si:$ a déjà été envisagée pour plusieurs réactions effectuées en phase vapeur à des températures plus ou moins élevées.

Citons, par exemple, l'obtention de polymères à partir du diméthyldichlorosilane, Me_2SiCl_2 , par chauffage à 200° en présence de potassium (185) ou l'action de Me_2SiCl_2 , vers 260-280° , sur l'éthylène en présence de lithium (186) .

De même, pour expliquer les résultats obtenus lors de

l'action de dichlorosilanes sur des métaux alcalins, en opérant dans divers solvants, plusieurs auteurs (187) (188) ont supposé l'intervention de silylènes, bien que leur existence dans ces milieux n'ait pas été vraiment démontrée.

Par ailleurs, les réactions du diméthyldichlorosilane Me_2SiCl_2, sur le styrène (183) ou le tolane (189) en présence de métaux alcalins ont été interprétées de la même manière.

On peut également citer l'action du sodium sur Ph_2SiCl_2 (190) (191) (192) (193) .

$$Ph_2SiCl_2 \xrightarrow[\text{(toluène...)}]{Na} (Ph_2Si)_n$$

Les polymères formés renferment surtout des composés cycliques à 6 chaînons ou plus. O.M.NEFEDOV et al. (186) supposent que ces composés proviennent de la cyclopolymérisation de diphénylsilylène transitoire .

Cependant, toutes les tentatives faites par H. GILMAN et D.J. PETERSON (194) pour identifier, lors de ces réactions, Ph_2Si: par addition de ce silylène, par exemple, sur du cyclohexène, se sont soldées par des échecs.

Ces résultats négatifs pourraient cependant s'expliquer, éventuellement, par comparaison avec le comportement du diphénylcarbène ; ce dernier présente, en effet, une réactivité bien plus faible que les autres carbènes, lors d'addition électrophiles sur des doubles liaisons : ainsi Ph_2C: préparé à partir de Ph_2CCl_2 et de Li (186) (195) , dans le THF , ne s'additionne pas au cyclohexène entre -10° et +30°.

Il a été aussi constaté, par ailleurs, que le diméthylsilylène, $Me_2Si:$, fait preuve d'une faible réactivité dans ces réactions d'additions électrophiles, alors que $Me_2C:$ réagit très rapidement.

Il ne serait donc pas étonnant que $Ph_2Si:$, s'il se formait, fut peu réactif.

La faible réactivité des silylènes est peut être attribuable à l'influence stabilisatrice des orbitales "d" de l'atome de silicium (186).

P.C. JORDAN (196) a pu calculer les énergies moyennes des liaisons SiH dans $H\dot{S}i.$, $H_2Si:$, $H_3Si.$ et H_4Si et il a obtenu les valeurs rassemblées dans le tableau LVII .

T A B L E A U LVII

Valeurs des énergies moyennes des liaisons SiH ou CH dans SiH_n et CH_n (196)

n	Energie moyenne des liaisons SiH dans SiH_n $K.cal.mole^{-1}$	Energie moyenne des liaisons CH dans CH_n $K.cal.mole^{-1}$
1	76,4	81,7
2	79,0	92,0
3	72,3	98,6
4	77,3	99,5

D'après ces valeurs, on constate que l'énergie moyenne de la liaison SiH dans H_2Si: est bien plus élevée que celle trouvée dans H_4Si ce qui est l'inverse de ce que l'on note en série carbonée. Par contre, l'énergie moyenne de la liaison SiH dans H_3Si. est nettement plus faible que celle obtenue dans H_4Si.

P.C. JORDAN arrive finalement à la conclusion que, dans la série siliciée, H_2Si: est beaucoup plus stabilisé que ne l'est $:CH_2$ dans la série carbonée ; parallèlement, il note que malgré le faible pourcentage de caractère "d" des liaisons SiH, ce caractère "d" a une très grande influence sur les angles de liaison, le maximum de caractère "d" (5 %) étant atteint pour H_2Si: à l'état singulet ; il montre en même temps, que l'énergie électronique dépend de ce caractère "d".

Enfin, notons que la formation de silylènes à partir de disilanes a été envisagée dans deux cas.

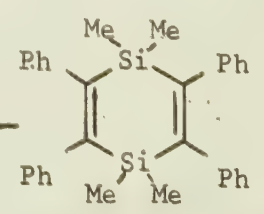
E.A. CHERNYSHEV et al. (197) présument avoir formation de $:SiCl_2$ lors de la thermolyse de Si_2Cl_6 .

$$Cl_3Si\text{-}SiCl_3 \xrightarrow{280°} :SiCl_2 + SiCl_4$$

Quant à W.H. ATWELL et D.R. WEYENBERG (189), lors de la thermolyse du tétraméthyldiméthoxy-1,2 disilane, $Me_2(MeO)Si\text{-}Si(OMe)Me_2$, ils mettent en évidence l'existence d'un diméthylsilylène, intermédiaire, Me_2Si: (par exemple, avec le tolane, formation du disila-1,4 cyclohexadiène correspondant).

$$Me_2(MeO)Si\text{-}Si(OMe)Me_2 \xrightarrow{225°} (MeSi:) + Me_2Si(OMe)_2$$

$(MeSi:) \xrightarrow{Ph\text{-}C\equiv C\text{-}Ph}$



En résumé, l'ensemble des informations précédentes nous a incité à voir si, dans notre cas, l'hypothèse de l'intervention d'un silylène (ou d'une espèce silylénoïde) permettrait d'interpréter la formation des trisilanes et des polysilanes supérieurs.

Par suite de multiples possibilités de formation, puis de réaction de silylènes (ou d'espèces silylénoïdes) , une discussion systématique deviendrait rapidement complexe et, assez souvent, très délicate faute d'informations suffisantes, en particulier du point de vue références théoriques ou pratiques.

Nous nous contenterons donc de noter que certaines évolutions permettent d'envisager, semble-t-il, la formation de silylènes et que deux types de réactions de ces silylènes (ou d'espèces silylénoïdes) peuvent interpréter tous les résultats observés en ce qui concerne la formation des trisilanes.

δ-1 Formation du silylène

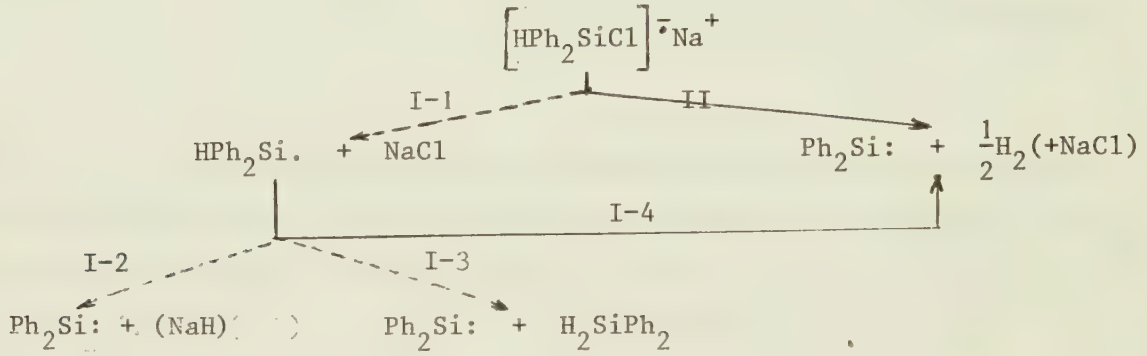
Remarquons, pour commencer, que, nous ne pouvons pas supposer, dans nos réactions, la formation de silylène à partir d'un disilane comme c'était le cas, ainsi que nous venons de le voir, pour les silylènes formés à partir de Si_2Cl_6 (197) ou $Me_2(MeO)Si-Si(OMe)Me_2$ (189) puisque nous avons constaté (voir p.173) que, dans nos conditions, un disilane tel que $HPh_2Si-SiPh_2H$ ne réagit pas.

Nous sommes donc amené à envisager la formation d'un silylène (ou d'une espèce silylénoïde) à partir du chlorosilane initial.

Prenons, par exemple, le cas particulièrement typique de HPh_2SiCl .

Une des possibilités consiste à faire dériver le silylène

$Ph_2Si:$ du radical-anion, $\left[HPh_2SiCl\right]^{\cdot-}Na^+$, par les évolutions (I) ou (II) du schéma suivant :



Remarquons que l'évolution (I) nous paraît peu vraisemblable ; elle ne pourrait être retenue que dans la mesure où le radical $HPh_2Si.$ se transformerait avec une extrême rapidité suivant les processus (I-2), (I-3) ou (I-4) car en fin de réaction on ne trouve pas de disilane $HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$.

De plus, l'évolution (I-2) paraît devoir être rejetée, car l'hydrure de sodium formé entraînerait une réduction des liaisons SiCl des chlorosilanes présents dans le milieu. Aussi quand on opère avec HPh_2SiCl et un large excès de HMe_2SiCl, on devrait observer un dégagement de H_2SiMe_2, or seul un dégagement d'hydrogène intervient.

Par ailleurs, la réaction (I-3), déduite de ce qu'ont annoncé M. BOWREY et J.H. PURNELL (198) pour $H_3Si.$,

$$2H_3Si. \longrightarrow 2H_2Si: + H_4Si$$

provoquerait la formation locale de $Ph_2Si:$ et H_2SiPh_2 ce qui devrait entraîner une réaction du silylène $Ph_2Si:$ au niveau d'une liaison Si-H de H_2SiPh_2 pour conduire au disilane $HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$ non observé.

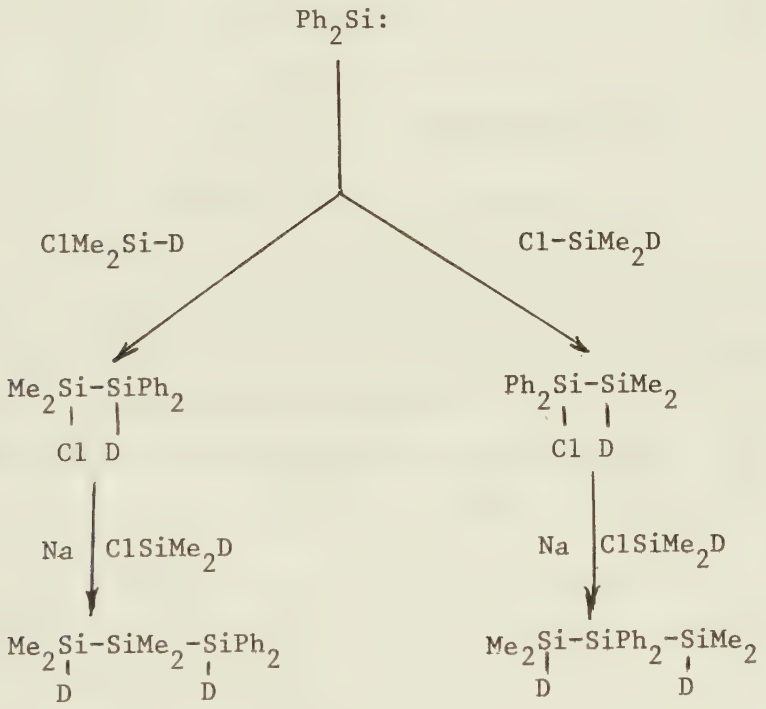
Finalement, avec les remarques qui précèdent l'évolution,

I se résumerait à une succession très rapide des étapes (I-1) et (I-4) équivalentes, en définitive, à l'évolution (II).

δ-2 Réaction du silylène

Pour illustrer la possibilité d'interpréter tous nos résultats (relatifs au trisilane) en faisant intervenir un silylène intermédiaire, nous envisagerons les deux principaux types de réaction connus avec les liaisons Si-H (198) ou Si-Cl (199) .

Par exemple, dans le cas de la réaction du mélange HPh_2SiCl DMe_2SiCl on aurait :



Pour terminer, remarquons qu'il ne nous a pas été possible de déceler,par RPE , de silylène ; cela peut être dû soit à l'état du silylène qui ne peut être repéré s'il se présentait à l'état singulet, soit à

une très faible concentration, à tout moment, en silylène s'il se présentait à l'état triplet. Les essais de mise en évidence par voie chimique de la présence d'un silylène se sont révélés négatifs avec HPh_2SiCl qui est le plus apte à donner des trisilanes et des polysilanes supérieurs. Nous avons vu que H. GILMAN et al. (194) n'ont pas non plus réussi à déceler la présence de Ph_2Si: dans des réactions de Ph_2SiCl_2 sur des métaux alcalins.

Il ne nous est donc pas possible de conclure de façon sûre à la présence de silylène dans le milieu, peut-être intervient-il des espèces silylénoïdes dont on peut concevoir l'intervention en admettant, qu'au niveau du sodium, HPh_2SiCl donnerait lieu à une interaction de Cl et de H avec la surface du métal alcalin et qu'ensuite l'espèce silylénoïde pourrait conduire à des réactions analogues à celles décrites pour le silylène.

C - Conclusion

Nous avons vu que la méthode de synthèse de H. GILMAN et al. (171) (172) , au moyen du magnésium, avait pu être étendue à toute une série d'arylchlorosilanes HAr_2SiCl symétriques et dissymétriques, mais cependant l'extension à des alkylchlorosilanes de la forme HR_2SiCl n'a pu être faite par cette méthode même en opérant en présence de HMPT comme solvant, alors que dans ces conditions, il a été montré (66) que Me_3SiCl par exemple conduisait à Me_6Si_2 .

Par ailleurs, nous avons constaté qu'en général, lorsque la méthode de H. GILMAN n'était plus applicable, il a été possible, cependant, de synthétiser le disilane recherché en faisant réagir le sodium sur HRR'SiCl (extension de la méthode de W. SCHLENK) .

Ces deux méthodes se révèlent complémentaires comme le montre le tableau LVIII où sont rassemblés les rendements obtenus par l'une ou l'autre de ces techniques.

TABLEAU LVIII

Synthèse des dihydrogéno-1,2 disilanes à partir d'hydrogénochlorosilanes

N°	Chlorosilane	Polysilanes formés	Rendements %	
			méthode (Na)	méthode (Mg)
1	HMe_2SiCl	$HMe_2Si-SiMe_2H$	74	0
2	HEt_2SiCl	$HEt_2Si-SiEt_2H$	68	0
3	H n-Pr_2SiCl	H n-Pr_2Si-Si n-Pr_2H	45	0
4	H i-Pr_2SiCl	H i-Pr_2Si-Si i-Pr_2H	38	-
5	$HMePhSiCl$	$HMePhSi-SiPhMeH$	40	53
6	HPh_2SiCl	$HPh_2Si-SiPh_2H$	0	57
		$HPh_2Si-SiPh_2SiPh_2H$	10	0
7	$H(p-FC_6H_4)_2SiCl$	$H(p-FC_6H_4)_2Si-Si(p-FC_6H_4)_2H$	-	48
8	$H(m-ClC_6H_4)_2SiCl$	$H(m-ClC_6H_4)_2Si-Si(m-ClC_6H_4)_2H$	-	43
9	$H(p-ClC_6H_4)_2SiCl$	$H(p-ClC_6H_4)_2Si-Si(p-ClC_6H_4)_2H$	-	42
0	$H(p-BrC_6H_4)_2SiCl$	$H(p-BrC_6H_4)_2Si-Si(p-BrC_6H_4)_2H$	-	42
1	$H(m-MeC_6H_4)_2SiCl$	$H(m-MeC_6H_4)_2Si-Si(m-MeC_6H_4)_2H$	-	44
2	$H(p-MeC_6H_4)_2SiCl$	$H(p-MeC_6H_4)_2Si-Si(p-MeC_6H_4)_2H$	-	52
3	$H(m-MeOC_6H_4)_2SiCl$	$H(m-MeOC_6H_4)_2Si-Si(m-MeOC_6H_4)_2H$	-	52
4	$H(p-MeOC_6H_4)_2SiCl$	$H(p-MeOC_6H_4)_2Si-Si(p-MeOC_6H_4)_2H$	-	38
5	$H(p-CF_3C_6H_4)_2SiCl$	$H(p-CF_3C_6H_4)_2Si-Si(p-CF_3C_6H_4)_2H$	-	35
6	$H(PhCH_2)_2SiCl$	$H(PhCH_2)_2Si-Si(PhCH_2)_2H$	43	51
7	HMe_2SiCl + $HMePhSiCl$	$HMe_2Si-SiMePhH$	50	0
8	$HMePhSiCl$ + HPh_2SiCl	$HMePhSi-SiPh_2H$	10	48
9	10 HMe_2SiCl+HPh_2SiCl	$HMe_2Si-SiPh_2H$	10	
		$HMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2H$	8	0
		$HMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2H$	12	

Seul HPh_2SiCl présente une anomalie et donne avec le sodium un trisilane et des termes supérieurs, mais pas de disilane. Nous avons vu que cette réaction pouvait s'interpréter par la formation intermédiaire d'un silylène ou d'une entité silylénoïde.

Ainsi, grâce à ces deux méthodes, on peut synthétiser n'importe quel disilane du type général $\Sigma_2\underset{H}{\overset{|}{Si}}-\underset{H}{\overset{|}{Si}}\Sigma_2$ où Σ = alkyl ou aryl .

Nous verrons, par la suite, que cette étude a même pu être étendue à quelques cas particuliers d'hydrogénoalcoxychlorosilanes du type $HRSi(OR')Cl$.

II - ETUDES PHYSICOCHIMIQUES DES DIHYDROGENO-1,2 DISILANES

A - Etude de la fréquence de vibration ν(Si-H) de dihydrogéno-1,2 disilanes

1) - Rappels bibliographiques relatifs aux monosilanes

Plusieurs auteurs ont recherché des corrélations de la fréquence de vibration ν(Si-H) de monosilanes variés avec des paramètres attachés aux substituants de l'atome de silicium.

Différents facteurs peuvent intervenir pour modifier les fréquences de vibration : variations des masses atomiques des substituants, couplages des vibrations entre elles, effets électroniques, effets stériques, associations...

En ce qui concerne le groupe Si-H, la masse réduite, quels que soient les substituants du silicium, sera peu différente de 1 (1,03 à 1, à la limite). L'influence des variations dues aux masses atomiques des substituants se révèle donc négligeable. La bande de vibration ν(SiH) étant située dans une région spectrale (2050 - 2150 cm^{-1}) où il y a rarement d'autres absorptions, on peut en déduire qu'en général, il n'y a pas d'effet de couplage appréciable.

Il faut aussi noter que, jusqu'à présent, dans les monosilanes en Si-H on n'a jamais pu mettre en évidence d'association (200). Dans notre cas avec les dihydrogéno-1,2 disilanes nous n'avons pas observé pratiquement de variation significative (au maximum 2cm^{-1}) de la fréquence de vibration ν(Si-H) quel que soit l'état ou le solvant considéré.

D'autre part, il semble que l'influence des effets stériques sur la vibration de la liaison SiH soit assez réduite en général, car l'atome de Si est relativement volumineux.

Finalement parmi tous les facteurs qui pourraient intervenir, seuls, jusqu'à présent, les effets électroniques ont manifesté une influence suffisante pour pouvoir être retenus.

A.L. SMITH et N.C. ANGELOTTI (200) ont, tout d'abord, établi qu'en général on a la relation :

$$\nu(Si\text{-}H) = \Sigma E \quad (1)$$

où E représente une valeur empirique donnée à chaque substituant de l'atome de silicium. D'après ces auteurs E serait à peu près analogue à l'élec-

tronégativité définie par W. GORDY (201) ; néammoins, la relation entre les deux n'est pas simple.

L'équation (1) a été établie par la méthode des moindres carrés pour une cinquantaine de silanes du type $HSi\Sigma\Sigma'\Sigma''$.

Toutefois, dans le cas où l'un, ou plusieurs, des substituants de SiH est de la forme R_3SiO-, la relation (1) est alors remplacée par l'équation suivante :

$$\nu(Si-H) = \Sigma E + 9n^2 \quad (2)$$

où n est le nombre de groupes R_3SiO- liés à SiH.

Par analogie avec ces travaux V.A. PONOMARENKO et Yu. P. EGOROV (205) ont à leur tour établi une relation qui permet de prévoir la fréquence de vibration ν(SiH) avec une meilleure précision (écart maximum de 2 cm^{-1}) pour les différents composés monosiliciés de la forme $HSi\Sigma\Sigma'\Sigma''$.

$$\nu(Si-H) = 1011\ \Sigma X \quad (3)$$

où X est une constante empirique caractéristique de chaque substituant.

A la suite de ces résultats, H.W. THOMPSON (203) essaya de relier ν(SiH) aux constantes de TAFT σ^* des différents substituants. Il obtint ainsi la relation :

$$\nu(SiH) = 17{,}5\ \Sigma\sigma^* + 2106 \quad (4)$$

Cette relation fut vérifiée pour différents types de silanes . avec un coefficient de corrélation de 0,95.

Cependant en reprenant ces derniers résultats C.J. ATTRIDGE (204) estima qu'il apparaissait des déviations significatives entre ν(SiH) calculé pour certains composés, en particulier pour des chloro-, fluoro-, méthoxy-, N-diméthyl- et phényl- silanes.

Inversement, à partir des valeurs expérimentales de ν(SiH), la relation (4) conduit à des valeurs de σ^* différentes de celles de TAFT. Pour rendre cette équation (4) applicable il préconise de prendre pour σ^* une valeur calculée à partir de ν(SiH) et il note cette nouvelle constante $\sigma^*(Si)$ qui se trouve donc définie par la relation :

$$\sigma^*(Si) = \sigma^* - \delta \quad (5)$$

où la valeur δ est établie pour chaque substituant en minimisant

l'erreur $\Delta\nu$(SiH). Il suggère que cette constante empirique δ pourrait avoir un rapport avec une interaction $(p\rightarrow d)\pi$ entre les substituants et l'atome de silicium.

Reprenant ces travaux A.N. EGOROCHKIN et al. (206) (207) (208) (209) (210) pour relier correctement ν(SiH) aux constantes $\sigma^{\bigstar}$ de TAFT ne retiennent uniquement que le cas des silanes substitués par des groupes ne pouvant pas donner de liaisons $(p\rightarrow d)\pi$ avec le silicium.

Ceci les conduit à établir trois équations, relatives respectivement aux silanes tri-, di- ou monosubstitués c'est-à-dire aux silanes en $HSi\equiv$, $H_2Si=$ et H_3Si-. Ainsi, pour les alkylsilanes en $HSi\equiv$, ils ont obtenu la relation linéaire suivante :

$$\nu(SiH) = 23{,}1\ \sigma^{\bigstar} + 2112 \qquad (6)$$

Dans le cas des silanes où interviennent des atomes ou groupes susceptibles de donner une liaison $(p\rightarrow d)\pi$ avec le silicium ils observent une diminution de la fréquence $\Delta\nu$ plus ou moins importante suivant le nombre et la nature des groupes susceptibles de donner cette conjugaison et ils attribuent cette déviation justement à l'intervention de ces liaisons $(p\rightarrow d)\pi$.

Remarquons, avec ces auteurs, que la pente de la droite correspondant à l'équation (6) est plus forte que celle correspondant à l'équation de H.W. THOMSON (équation 4) ce qui est compréhensible si l'on note que ce dernier, pour établir sa relation (203), avait utilisé une série de silanes comprenant indistinctement des dérivés où peuvent intervenir ou non des liaisons $(p\rightarrow d)\pi$. En effet l'influence d'une liaison $(p\rightarrow d)\pi$ contrarie l'effet -I du substituant, ceci a pour conséquence une diminution apparente de l'effet -I, ce qui se solde ici par une diminution de la pente de la droite puisque l'on conserve les valeurs $\sigma^{\bigstar}$ de TAFT.

2) - Cas des dihydrogéno-1,2 disilanes

Dans le cas des dihydrogéno-1,2 disilanes, nous ne pouvons pas appliquer la méthode développée par A.N. EGOROCHKIN et al. car nous ne connaissons pas les constantes $\sigma^{\bigstar}$ des groupes $H\Sigma_2Si-$.

La démarche inverse consistant à calculer les constantes $\sigma^{\bigstar}$ de TAFT à partir d'une équation rappelant la relation (6) nous a paru trop hasardeuse ; nous ne disposions pas, d'ailleurs, d'une variété suffisante de dérivés car en dehors des composés alkylés $(HR_2Si)_2$ que nous avions synthétisés, il nous aurait

fallu préparer toute une gamme de dérivés renfermant des groupes du type HRR'Si-.

Finalement pour s'assurer de la validité du travail il faudrait pouvoir établir les valeurs σ^*, selon une méthode de type TAFT, tout au moins pour un certain nombre de ces systèmes en HSi.

Etant données les difficultés soulevées par la précédente étude, nous avons simplement essayé de voir si la fréquence de vibration ν(SiH) vérifiait, dans le cas des dihydrogéno-1,2 disilanes, la relation (3) de V.A. PONOMARENKO et Yu. P. EGOROV (205):

$$\nu(SiH) = 1011\ \Sigma X \quad (3)$$

Contrairement à ce qu'estimaient ces auteurs, nous pensons que les valeurs de X ne représentent pas forcément l'effet inductif des substituants mais bien l'influence électronique globale, et ceci en accord avec les travaux de A.N. EGOROCHKIN et al. (208).

Pour calculer, dans notre cas, les constantes X relatives aux groupes HΣΣ'Si- nous avons appliqué l'équation (3) aux dihydrogéno-1,2 disilanes symétriques qui peuvent s'écrire sous la forme Y-SiΣΣ'H où Y = HSiΣΣ'.

Connaissant ν(SiH) expérimental et les valeurs X des groupes Σ et Σ' (tableau LIX) nous en déduirons la valeur de la constante X pour le groupe Y c'est-à-dire finalement pour le système HΣΣ'Si.

Les valeurs de X ainsi trouvées sont portées dans le tableau LX.

Nous avons ensuite vérifié que ces valeurs de X permettaient de retrouver, au moyen de l'équation (3), les fréquences de vibration ν(SiH) de disilanes dissymétriques (essais 17, 18, 19 et 21).

On obtient ainsi une valeur ν(SiH) calculée très voisine de la valeur ν(SiH) expérimentale ($\Delta\nu < 1\ cm^{-1}$).

Dans le cas des silanes deutériés V.A. PONOMARENKO et al. (205) ont établi la relation ;

$$\nu(SiD) = 734\ \Sigma X \quad (7)$$

Ici encore l'extension de cette relation aux dideutéro-1,2 polysilanes (tableau LXI) a pu être réalisée avec succès.

TABLEAU LIX

Valeurs des constantes X des relations de V.A. PONOMARENKO et Yu. P. EGOROV (205)

$\nu(SiH) = 1011\ \Sigma X$; $\nu(SiD) = 734\ \Sigma X$

	groupe	X		groupe	X
1	Me	0,698	9	$(p\text{-}BrC_6H_4)$	0,706
2	Et	0,692	10	$(m\text{-}MeC_6H_4)$	0,702
3	n-Pr	0,693	11	$(p\text{-}MeC_6H_4)$	0,700
4	i-Pr	0,687	12	$(m\text{-}MeOC_6H_4)$	0,703
5	Ph	0,701	13	$(p\text{-}MeOC_6H_4)$	0,698
6	$(p\text{-}FC_6H_4)$	0,702	14	$(p\text{-}CF_3C_6H_4)$	0,708
7	$(m\text{-}ClC_6H_4)$	0,707	15	$(PhCH_2)$	0,700
8	$(p\text{-}ClC_6H_4)$	0,706			

TABLEAU LX

Valeurs des fréquences de vibration ν(SiH) mesurées et calculées en fonction de la formule ν(SiH) = 1011 ΣX pour des dihydrogénopolysilanes.

N°	Polysilane	ν(SiH) (cm^{-1}) trouvée	ν(SiH) (cm^{-1}) calculée	X
1	$HMe_2Si\text{-}SiMe_2H$	2095		HMe_2Si :0,677
2	$HEt_2Si\text{-}SiEt_2H$	2090		HEt_2Si :0,683
3	H n-Pr_2Si-Si n-Pr_2H	2090		H nPr_2Si :0,681
4	H i-Pr_2Si-Si i-Pr_2H	2079		H iPr_2Si :0,682
5	HMePhSi-SiPhMeH	2105		HMePhSi :0,682
6	$HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$	2108		HPh_2Si :0,683
7	$H(p\text{-}FC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}FC_6H_4)_2H$	2111		$H(p\text{-}FC_6H_4)_2Si$:0,684
8	$H(m\text{-}ClC_6H_4)_2Si\text{-}Si(m\text{-}ClC_6H_4)_2H$	2123		$H(m\text{-}ClC_6H_4)_2Si$:0,686
9	$H(p\text{-}ClC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}ClC_6H_4)_2H$	2119		$H(p\text{-}ClC_6H_4)_2Si$:0,684
10	$H(p\text{-}BrC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}BrC_6H_4)_2H$	2120		$H(p\text{-}BrC_6H_4)_2Si$:0,685
11	$H(mMeC_6H_4)_2$ Si-Si$(m\text{-}MeC_6H_4)_2H$	2108		$H(m\text{-}MeC_6H_4)_2Si$:0,681
12	$H(p\text{-}MeC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}MeC_6H_4)_2H$	2104		$H(p\text{-}MeC_6H_4)_2Si$:0,681
13	$H(m\text{-}MeOC_6H_4)_2Si\text{-}Si(m\text{-}MeOC_6H_4)_2H$	2113		$H(m\text{-}MeOC_6H_4)_2Si$:0,684
14	$H(p\text{-}MeOC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}MeOC_6H_4)_2H$	2099		$H(p\text{-}MeOC_6H_4)_2Si$:0,680
15	$H(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2H$	2127		$H(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2Si$:0,688
16	$H(PhCH_2)_2Si\text{-}Si(CH_2Ph)_2H$	2107		$H(PhCH_2)_2Si$:0,683
17	$HMe_2Si\text{-}SiMePhH$	2101	2101-2102	
18	$HMe_2Si\text{-}SiPh_2H$	2104	2104-2104	
19	$HMePhSi\text{-}SiPh_2H$	2107	2106-2107	
20	$HMe_2Si\text{-}SiPh_2\text{-}SiMe_2H$	2094		$HMe_2Si\text{-}SiPh_2$:0,675
21	$HMe_2Si\text{-}SiMe_2\text{-}SiPh_2H$	2095-2100	2094-2100	
22	$HPh_2Si\text{-}SiPh_2\text{-}SiPh_2H$	2100		

TABLEAU LXI

DIDEUTEROPOLYSILANES

Valeurs des fréquences de vibration ν(SiD) trouvées expérimentalement ou calculées à partir de la relation

$$\nu(SiD) = 734\ \Sigma X$$

N°	Polysilane	ν (SiD) (cm^{-1})		X
		Trouvée	Calculée	
23	$DMe_2Si-SiMe_2D$	1521		DMe_2Si : 0,677
24	$DPh_2Si-SiPh_2D$	1530		DPh_2Si : 0,683
25	$DMe_2Si-SiPh_2H$	1525	1526	
26	$HMe_2Si-SiPh_2D$	1526	1526	
27	$DMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2D$	1520		$DMe_2Si-SiPh_2$: 0,675
28	$DMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2D$	1522	1520-1524	

TABLEAU LXII

Corrélation des fréquences de vibration νSiH de tétraaryl-1,1,2,2 dihydrogéno-1,2 disilanes avec les constantes σ de HAMMETT des substituants des groupes phényles

N°	Disilane	Intensité l mole^{-1} cm^{-2} 10^4	ν (SiH) exp. cm^{-1}	ν (SiH) calc. cm^{-1}	σ
1	$H(p\text{-}MeOC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}MeOC_6H_4)_2H$	1,80	2099	2099	-0,268
2	$H(p\text{-}MeC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}MeC_6H_4)_2H$	1,63	2104	2103	-0,170
3	$H(m\text{-}MeC_6H_4)_2Si\text{-}Si(m\text{-}MeC_6H_4)_2H$	1,80	2108	2107	-0,069
4	$H(C_6H_5)_2Si\text{-}Si(C_6H_5)_2H$	1,58	2108	2109,5	0,000
5	$H(p\text{-}FC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}FC_6H_4)_2H$	1,55	2111	2112	0,062
6	$H(m\text{-}MeOC_6H_4)_2Si\text{-}Si(m\text{-}MeOC_6H_4)_2H$	1,59	2113	2114,5	0,115
7	$H(p\text{-}ClC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}ClC_6H_4)_2H$	1,58	2119	2118,5	0,227
8	$H(p\text{-}BrC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}BrC_6H_4)_2H$	1,66	2120	2119	0,232
9	$H(m\text{-}ClC_6H_4)_2Si\text{-}Si(m\text{-}ClC_6H_4)_2H$	1,52	2123	2124,5	0,373
10	$H(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2H$	1,48	2127	2131	0,54

$\nu SiH = 35,58\ \sigma + 2109,5$ $\quad r = 0,989$ $\quad \Delta\nu = 1,5\ cm^{-1}$ origine

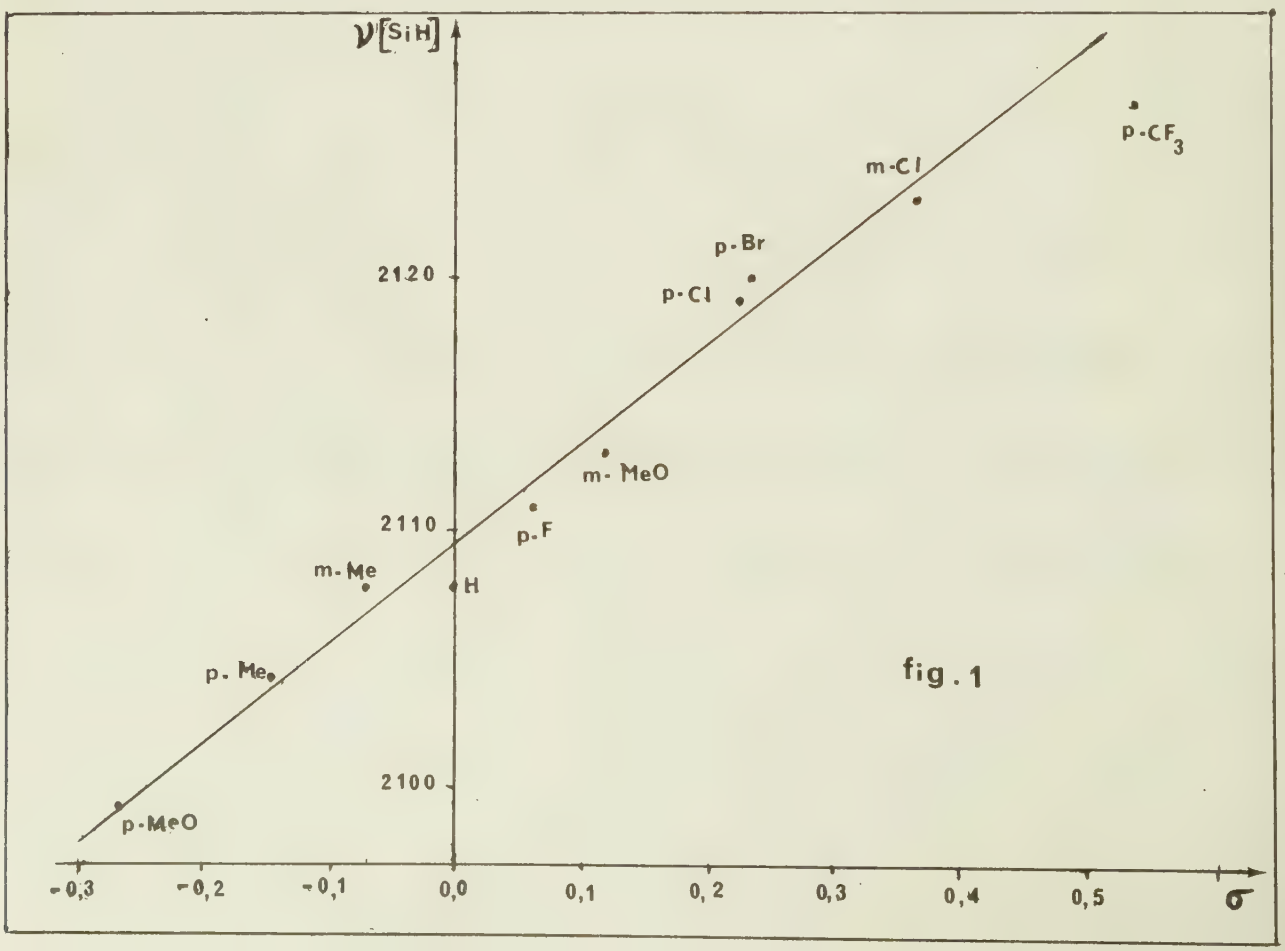


fig. 1

D'après l'ensemble des résultats précédents on constate que les valeurs X des groupements $H\Sigma_2Si-$ ($0,675 < X < 0,688$) sont plus faibles que celles des groupements carbonés correspondants ($HCMe_2$: X = 0,687 ; $HSiMe_2$: X =0,677). Ceci paraît normal étant donné que l'électronégativité du silicium est inférieure à celle du carbone quelle que soit l'échelle considérée (116).

On peut, d'autre part, noter une très légère variation dans la valeur de X pour les différents groupes HAr_2Si-(tableau LX). Ceci nous a amené à rechercher s'il existait une corrélation entre les fréquences de vibration ν(SiH) des différents tétraaryldisilanes et les constantes σ de HAMMETT des substituants du noyau benzénique. Une étude du même genre avait été faite par P. REICH et H. KRIEGSMANN (211) (212) pour les monosilanes du type $HMe_2Si(C_6H_4Y)$. Bien que le système $H(_Y\langle O\rangle)_2Si-Si(\langle O\rangle_Y)_2H$ soit plus complexe que celui de ces auteurs nous avons obtenu (fig. 1) la droite de régression :

$$\nu(SiH) = 35,58\ \sigma + 2109,5$$

avec un coefficient de corrélation hautement significatif de 0,989.

Nous remarquerons qu'il n'apparaît pas d'irrégularité significative dans le cas de substituants tels que p-OMe, p-F ou p-Cl ce qui montre qu'aucune conjugaison ne s'établit entre ces groupes à effet + M et l'atome de silicium à travers une liaison $(p\rightarrow d)\pi$ du silicium avec le cycle.

En ce qui concerne la corrélation entre le coefficient d'extinction moléculaire de la bande ν(SiH) et les constantes σ de HAMMETT nous avons observé, dans le cas des dihydrogéno-1,2 disilanes, que la droite de régression est obtenue avec un coefficient de corrélation plus faible que pour l'équation précédente.

En résumé, ce travail montre que les relations

$$\nu(SiH) = 1011\Sigma X$$
$$\nu(SiD) = 734\Sigma X$$

permettent de prévoir la valeur de la fréquence de vibration ν(SiH) des dihydrogéno-1,2 disilanes et des dihydrogéno-1,3 trisilanes ainsi que la valeur ν(SiD) de leurs homologues deutériés.

Par ailleurs, la corrélation de ν(SiH) avec les constantes σ de

HAMMETT des substituants des noyaux benzéniques liés aux atomes de silicium se révèle hautement significative. De plus elle ne présente pas d'anomalie pour les substituants qui auraient pu éventuellement donner une forte conjugaison à travers le noyau benzénique jusqu'à l'atome de silicium par l'intermédiaire d'une liaison $(p \rightarrow d)\pi$. En conséquence, la conjugaison qui s' installe ne peut être qu'assez limitée ce qui semble en accord avec le fait que l'électronégativité des groupes siliciés correspondants ne varie presque pas, comme le montre le tableau n° LX.

B - Etude RMN des dihydrogéno-1,2 disilanes

Analyse de spectres RMN donnés par les protons liés aux atomes de silicium

1) - Exemples de confirmation de structure

Prenons le cas du triméthyl-1,1,2 phényl-2 disilane, $HMe_2Si-SiPhMeH$: nous voyons que son spectre (fig. 2) présente deux massifs situés vers 4ppm.

Appelons H_A le proton lié au silicium 1, substitué par deux groupes Me, et H_B le proton lié au silicium 2 porteur d'un groupe Me et d'un groupe Ph.

A 3,93 ppm se trouve l'heptet dédoublé dû au proton H_A ; il y a en effet couplage de H_A, d'une part, avec les protons des deux groupes méthyles liés au silicium 1 $J(H_1Si-CH)$ = 4,7 Hz et,d'autre part, avec le proton H_B ($J(H_AH_B)$ = 2,3 Hz).

A 4,40 ppm est situé le quadruplet dédoublé dû au proton H_B. Ce proton est couplé d'une part avec le groupe méthyle du silicium 2 ($J(H_BSi-CH)$ = 4,7 Hz) et d'autre part, avec le proton H_A ($J(H_AH_B)$ = 2,3 Hz).

L'étude des signaux dûs aux groupes Me confirme cette attribution. Nous trouvons en effet deux doublets dédoublés à 0,44 et 0,20 ppm dans le rapport 1/2 (J(HC-SiH) = 4,7 Hz).

De même si l'on prend l'exemple du méthyl-1 triphényl-1,2,2 disilane $HMePhSi-SiPh_2H$ (fig. 3) l'étude du spectre RMN permet de confirmer facilement la structure $HMePhSi-SiPh_2H$, ($^3J(HSi-SiH)$ = 2,0 Hz ; $^2J(HSi-CH)$ = 4,2 Hz).

La plupart des disilanes présentent ainsi des spectres qui peuvent être étudiés convenablement au premier ordre.

2) - Spectres complexes

Toutefois tous les tétraalkyl disilanes symétriques $HR_2Si-SiR_2H$ ainsi que le diméthyl-1,2 diphényl-1,2 disilane, HMePhSi-SiPhMeH présentent des spectres particulièrement complexes.

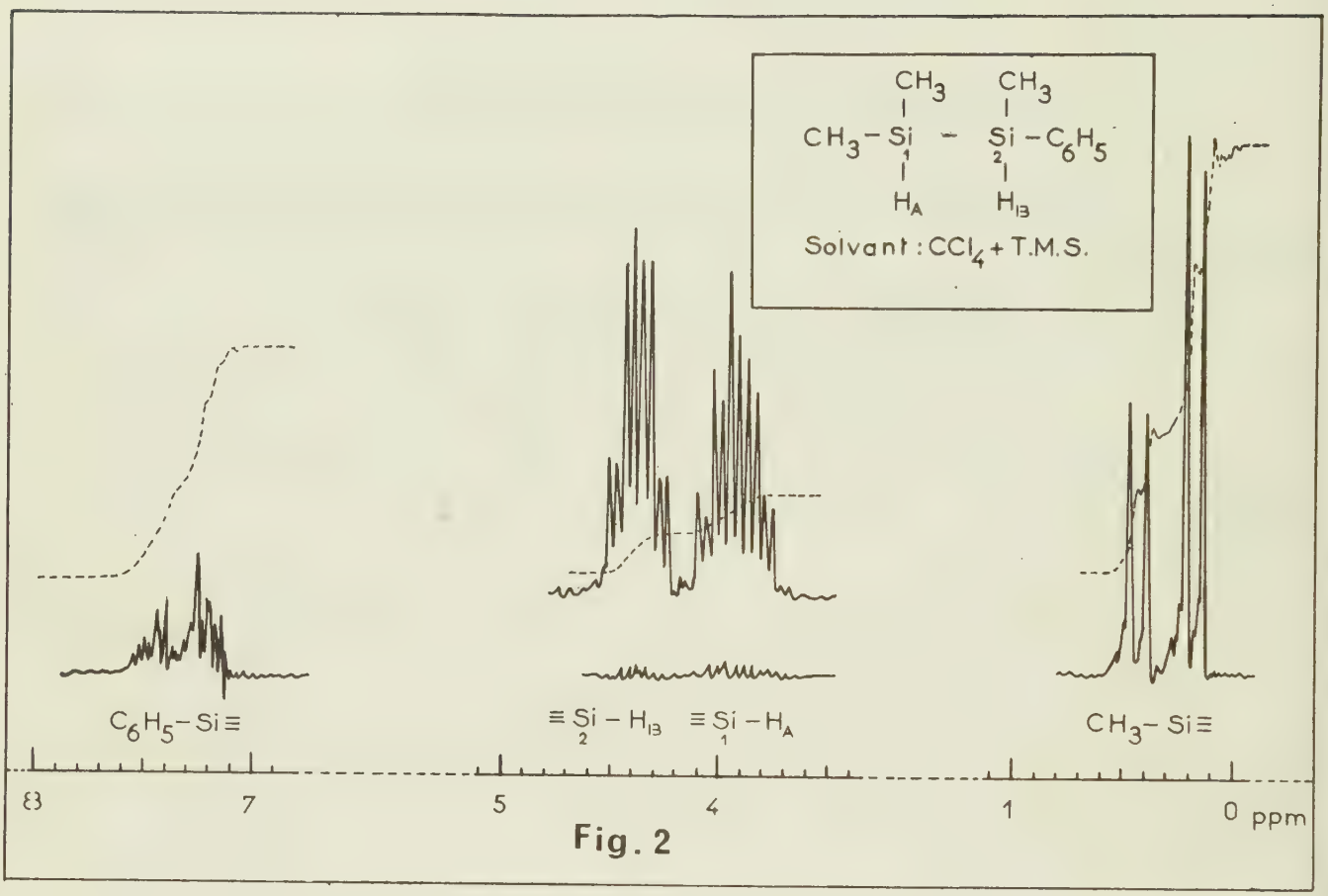

CH3 CH3
CH3 – Si – Si – C6H5
HA HB
Solvant : CCl4 + T.M.S.
C6H5 – Si≡
≡Si – HB ≡Si – HA
CH3 – Si≡
8
7
5
4
1
0 ppm

Fig. 2

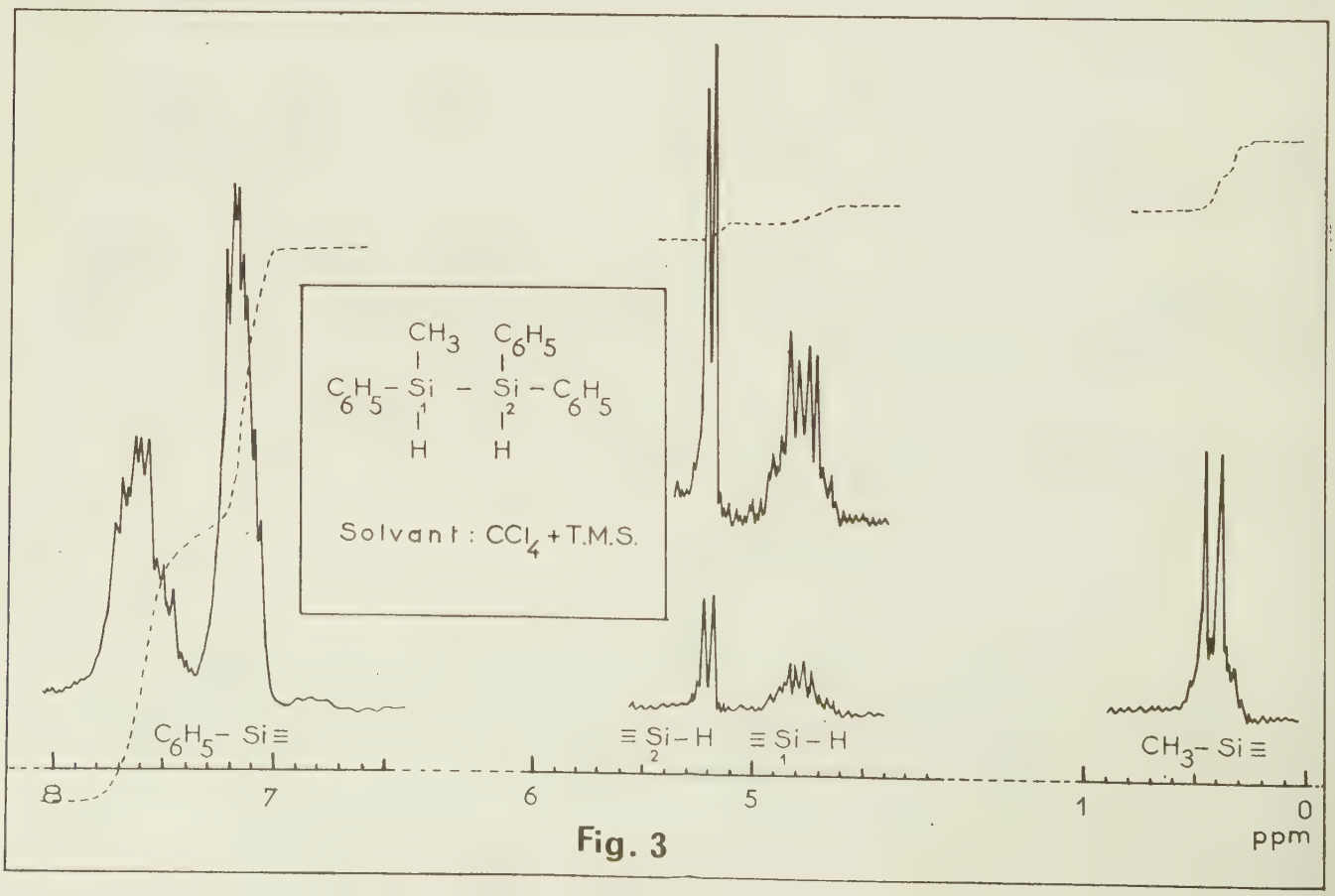

CH3 C6H5
C6H5 – Si – Si – C6H5
H H
Solvant : CCl4 + T.M.S.
C6H5 – Si≡
≡Si – H ≡Si – H
CH3 – Si≡
8
7
6
5
1
0
ppm

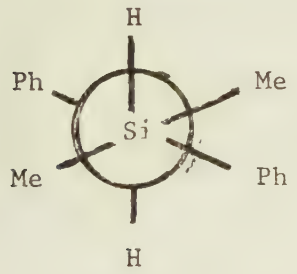
Fig. 3

a) HMePhSi-SiPhMeH

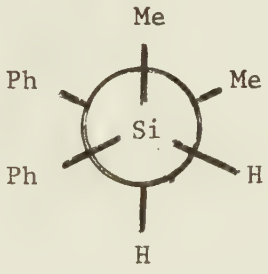
En ce qui concerne ce composé il n'est pas étonnant d'obtenir un massif complexe pour les protons H-Si(fig. 4)

En effet, ce disilane peut exister sous deux formes diastéréoisomères,érythro (méso) et thréo (d,l), dont les spectres ne peuvent être interprétés convenablement au premier ordre.

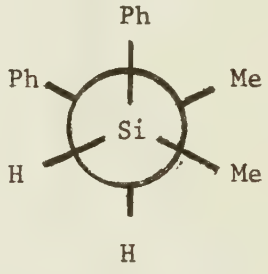
Ces deux formes diastéréoisomères font intervenir chacune trois rotamères principaux : MA, MB, MC pour la forme érythro et RA, RB et RC pour les formes thréo (d,l).



MA



MB



MC = MB

couplage trans $(J_t)_1$

couplages gauches $(J_g)_1$

ERYTHRO (méso)

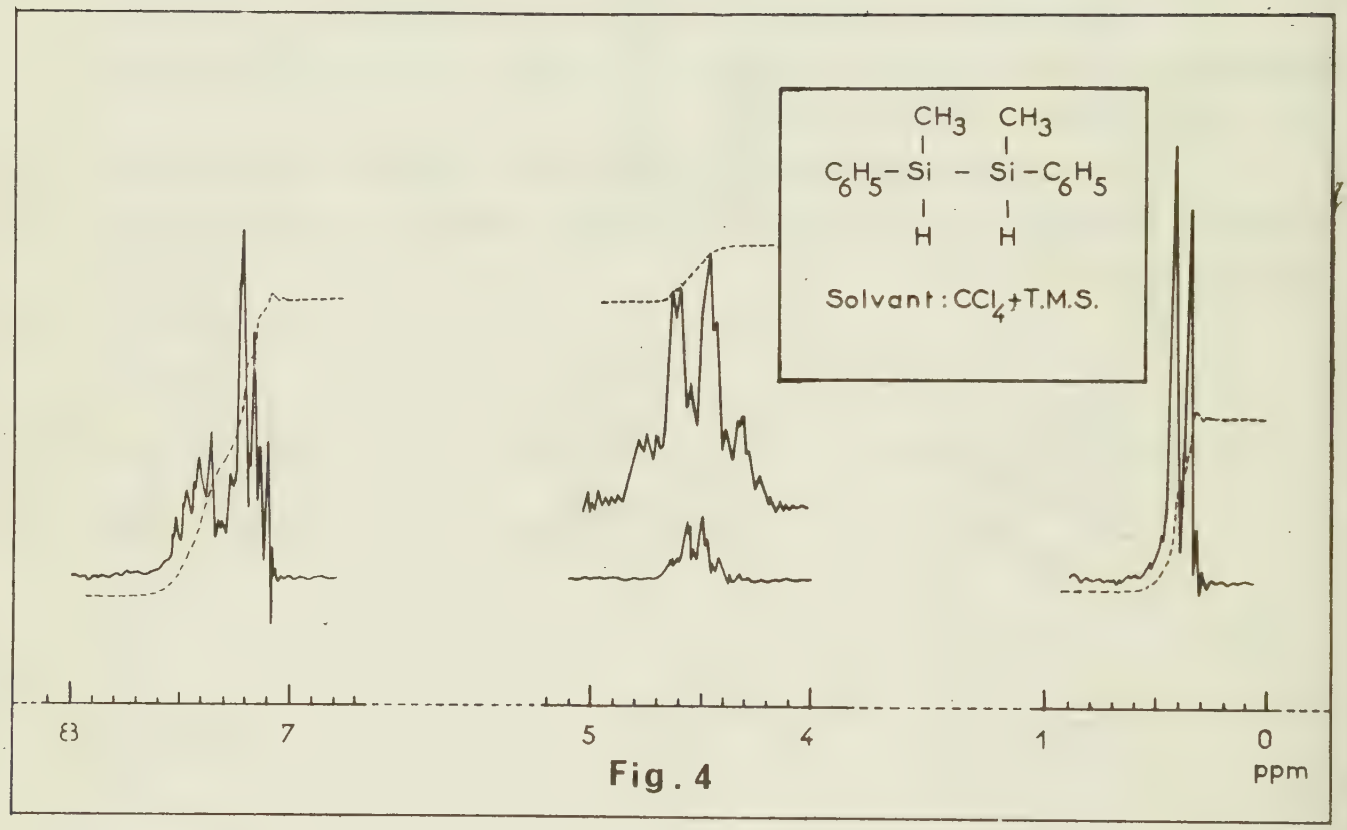
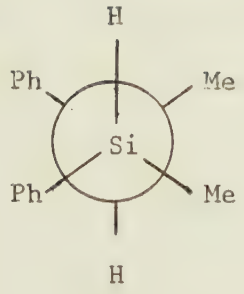
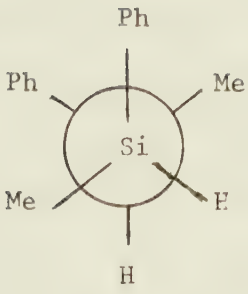


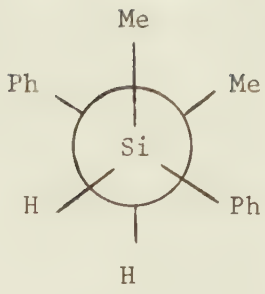
Fig. 4



R A



R B



R C

couplage trans $(J_t)_2$ $(J_g)_2$ couplages gauches $(J'_g)_2$

THRÉO (d, 1)

On peut constater immédiatement que, pour les rotamères MA et RA, les constantes de couplage (J_t) entre les deux protons (en position trans) doivent être supérieures à celle (J_g) que l'on trouve dans le cas des autres rotamères, où les protons sont en position gauche.

Par ailleurs, la gêne stérique du groupe phényle, supérieure à celle du groupe méthyle, doit favoriser pour le dérivé méso, le rotamère MA ; en ce qui concerne le racémique, les rotamères RC et RA paraissent devoir être légèrement prépondérants. En série carbonée il a été avancé dans le cas de PhMeCH-CHMePh les proportions suivantes ; MA/2MB = 70/30 et RA/(RB + RC) = 40/60 avec (peut être) RB/RC = 20/40 (214).

Du fait que les liaisons Si-C et Si-Si sont plus longues que les liaisons C-C, il est possible que la prédominance de certains rotamères soit moins nette dans le cas du disilane.

Il en résulte que pour les dérivés érythro et thréo des disilanes, la différence entre les constantes de couplage [J(HSi-SiH)] sera moins importante que celle trouvée entre les valeurs (^3J HH') des deux diastéréoisomères du

diphényl-2,3 butane, étant donné que la constante de couplage $^3J(HH')$ pour chaque isomère est fonction de la population des divers rotamères.

Ceci risque de gêner l'analyse d'un mélange tel que le nôtre qui peut contenir les deux formes.

Quoi qu'il en soit, le spectre de chaque isomère ne peut être que complexe puisque nous avons affaire à un système du type $X_3AA'X'$ (215) selon la méthode préconisée par J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN (216). A.A. BOTHNER BY (214) et F.A. ANET (217) (218) ont pu appliquer avec succès cette méthode pour le calcul des spectres des diastéréoisomères des butanes disubstitués en 2,3. Ils disposaient en effet dans chaque cas des deux diastéréoisomères purs, ce que nous n'avons pas pu obtenir. Nous n'avons donc pas pu calculer les constantes de couplage et la position de chaque proton dans le spectre.

b) - Tétraalkyldisilanes symétriques

En ce qui concerne les tétraalkyldisilanes symétriques nous avons aussi observé des spectres complexes (fig. 5 et 6) dont l'explication s'avère délicate.

Prenons l'exemple du tétraméthyl-1,1,2,2 disilane $HMe_2Si\text{-}SiMe_2H$ (fig. 5). Dans ce cas, le spectre des protons liés aux atomes de silicium n'est pas un heptet mais se présente sous forme d'un massif complexe semblant être formé d'un heptet détriplé centré à 3,78 ppm (solvant : CCl_4). Ce spectre n'est pas modifié par un changement de solvant ($CDCl_3$, benzène) ou par variation de température (-20° à + 60°).

Nous nous sommes rendu compte que ces résultats ne pouvaient pas être expliqués par la présence d'impuretés ni par l'intervention d'autres isomères non plus que par la considération des couplages dus au ^{29}Si.

En définitive, il semblerait que les deux atomes d'hydrogène bien qu'équivalents du point de vue stérique ne le soient plus magnétiquement : le couplage de ces deux protons avec les groupes méthyles modifierait la structure hyperfine du spectre qui deviendrait ainsi du type $X_6AA'X'_6$. Ce système est trop complexe pour être calculé par ordinateur, les programmes actuels ne permettant de calculer que les spectres à huit spins.

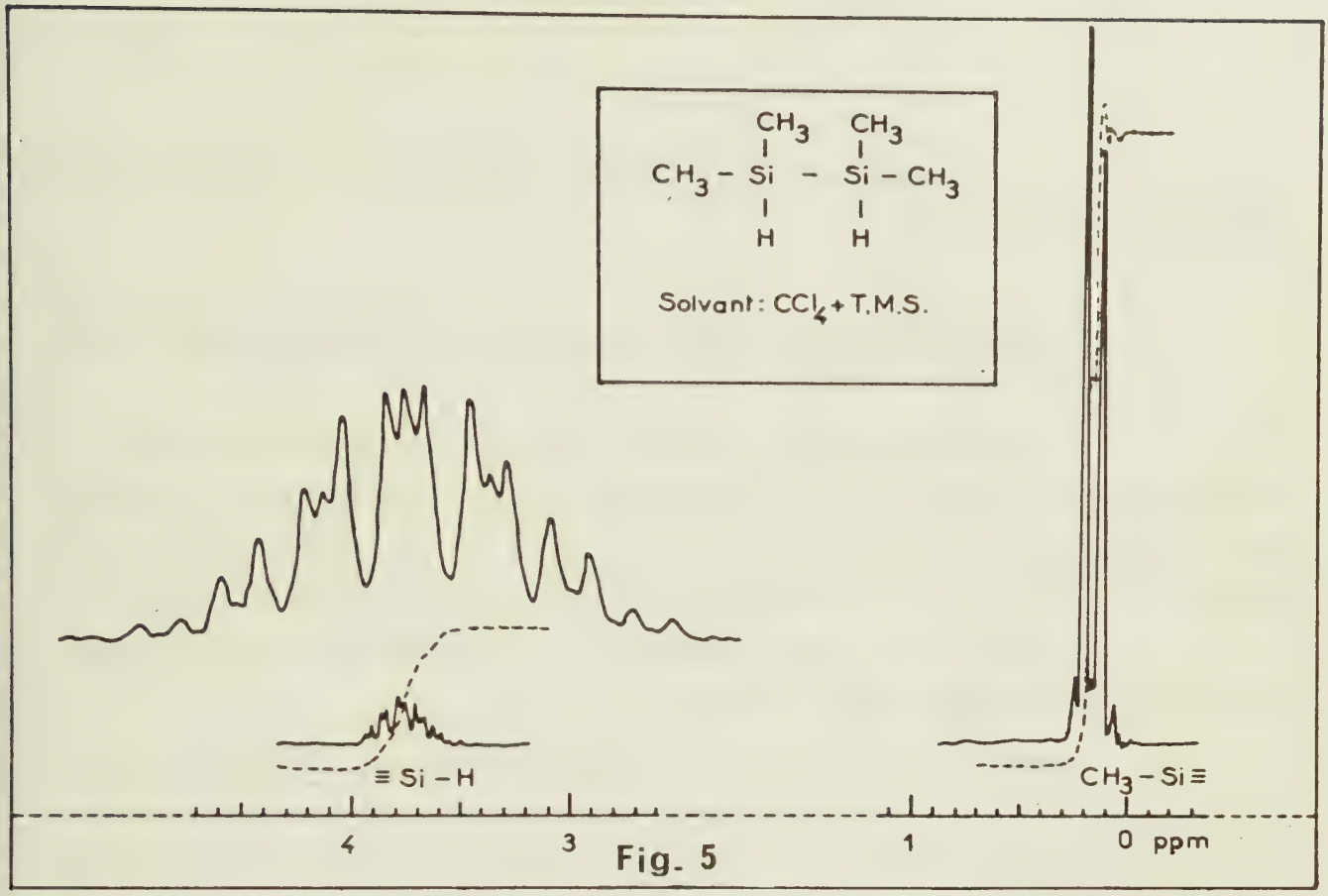

CH3 CH3
CH3 – Si – Si – CH3
H H
Solvant : CCl4 + T.M.S.
≡ Si – H
CH3 – Si ≡
4
3
1
0 ppm

Fig. 5

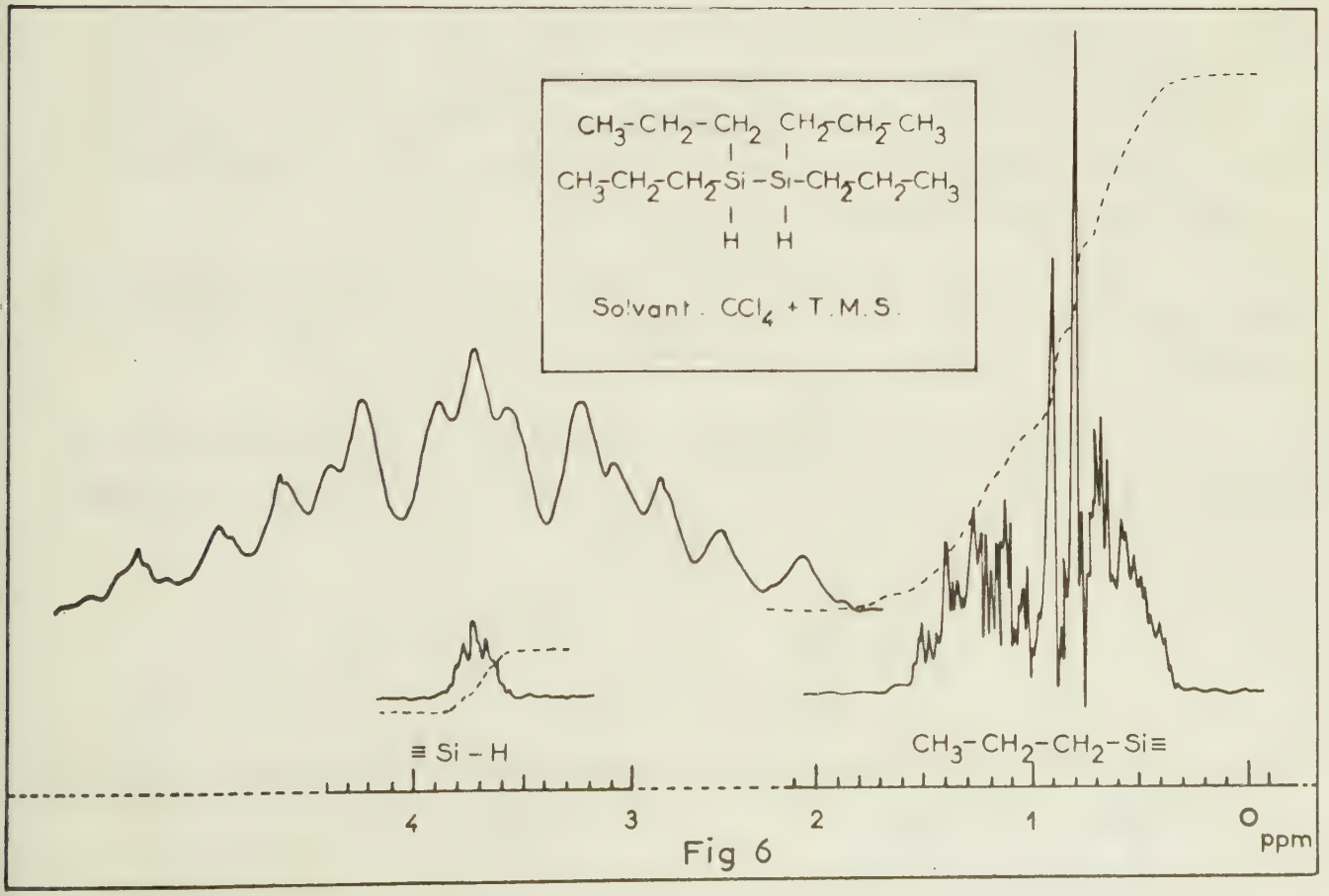

CH3-CH2-CH2 CH2-CH2-CH3
CH3-CH2-CH2-Si – Si-CH2-CH2-CH3
H H
Solvant . CCl4 + T.M.S.
≡ Si – H
CH3-CH2-CH2-Si≡
4
3
2
1
0
ppm

Fig 6

Nous présumons qu'il doit en être de même pour les autres tétraalkyldisilanes symétriques.

C) Détermination des constantes de couplage $^{3}J(H\text{-}H')$ et $J(^{29}Si\text{-}H)$

Cela nous a amené à essayer d'obtenir dans les cas précédents les constantes J(HSi-SiH) et J(HSi-CH) en étudiant les spectres des satellites dus au silicium ^{29}Si (abondance naturelle $^{29}Si \sim 5$ %) ces spectres sont dus au système $H^{29}Si\text{-}^{28}SiH$ (statistiquement $H^{29}Si\text{-}^{29}SiH$ n'intervient pratiquement pas).

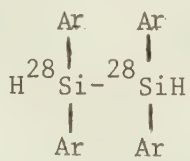
Par cette voie E.A.V. EBSWORTH et J.J. TURNER (219) ont pu analyser avec succès le spectre RMN de Si_3H_8.

Retenons pour l'étude de nos cas que le rapport $J(^{29}SiH)/^{3}J(HH')$ est élevé (de l'ordre de 100) et que les protons H et H' liés aux deux atomes de silicium, qui n'étaient pas magnétiquement équivalents deviennent assez nettement différents ce qui simplifie l'analyse du spectre.

En effet, ainsi que nous avons pu l'observer, chacun des deux massifs dus au silicium ^{29}Si peut alors être convenablement analysé comme une moitié de spectre AB [ramené en fait à un système AX étant donné la grande valeur de $J(^{29}SiH)$ par rapport à $^{3}J(HH')$] démultiplié par exemple pour $HMe_2Si\text{-}SiMe_2H$ (fig. 6), par les six protons des deux groupes méthyles liés à l'atome de silicium porteur de l'hydrogène étudié.

Ainsi, avec le tétraméthyl-1,1,2,2 disilane, $HMe_2{}^{29}Si\text{-}SiMe_2H$, nous avons observé un heptet dédoublé nous permettant de calculer J(HSi-SiH) = 2,2 Hz, J(HC-SiH) = 4,5 Hz (fig. 7).

Nous avons généralisé cette étude au cas de tous les disilanes symétriques. Ainsi avons-nous pu obtenir en particulier les constantes de couplage J(HSi-SiH) des tétraaryl-1,1,2,2 disilanes.



dont le spectre dû aux protons liés aux atomes de silicium se présente sous forme d'un singulet ($\delta_H = \delta_{H'}$).

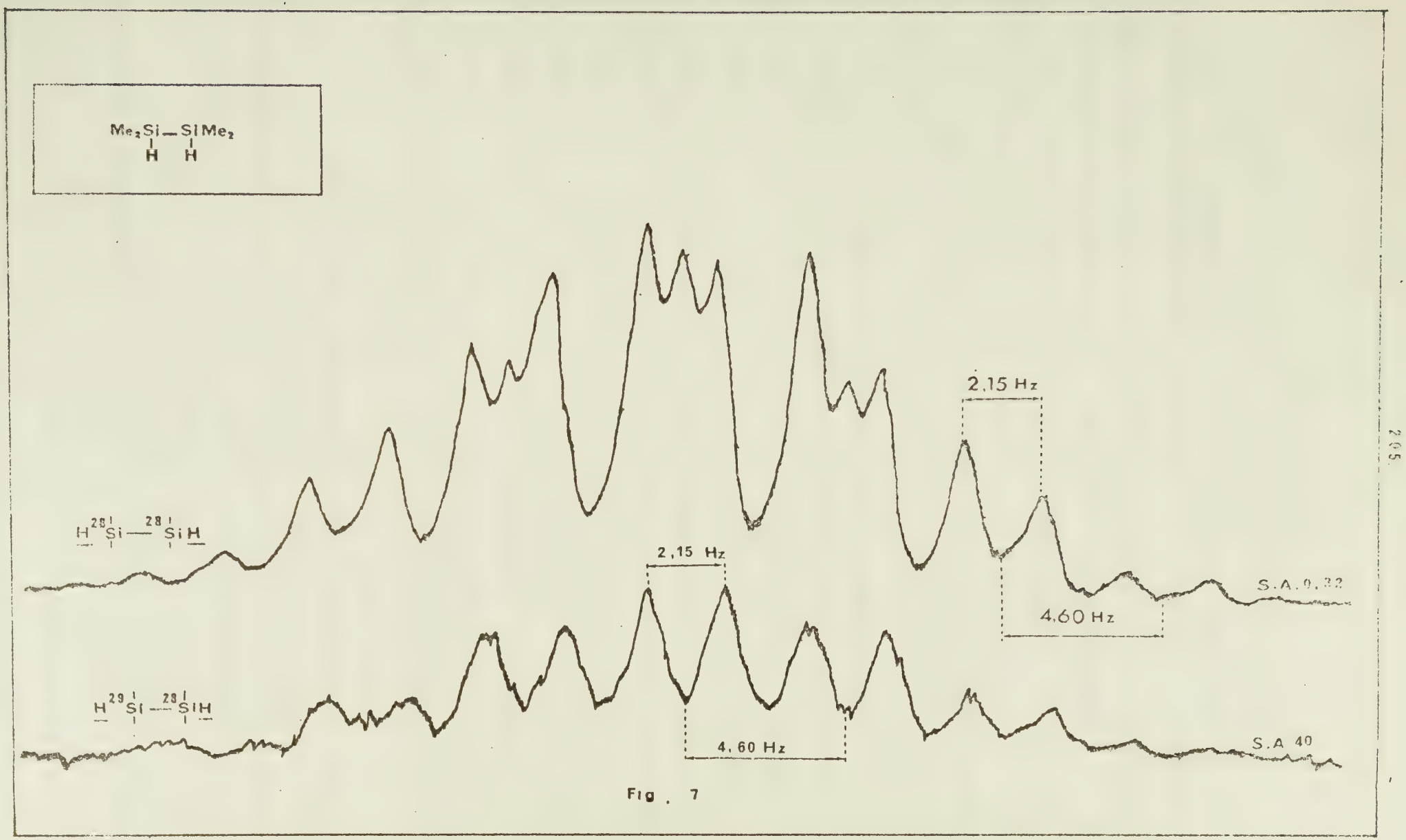

Me2Si—SiMe2
H H
H 29 Si — 28 Si H
2,15 Hz
4,60 Hz
S.A. 0,32
H 29 Si — 28 Si H
2,15 Hz
4,60 Hz
S.A 40

Fig . 7

TABLEAU N° LXIII

Déplacements chimiques δ_{HSi} et constantes de couplage J(HSi-SiH), J(HC-SiH) et J(^{29}Si-H) de dihydrogénopolysilanes.

N°	Polysilane	δ(SiH) ppm	J(HSi-SiH) Hz	J(HC-SiH) Hz	J(^{29}SiH) Hz
1	$HMe_2Si-SiMe_2H$	3,78	2,2 (✳)	4,5 (✳)	-177,5
2	$HEt_2Si-SiEt_2H$	3,51	2,2 (✳)	4,4 (✳)	- 174
3	$HnPr_2Si-SinPr_2H$	3,70	(2,2) (✳)	(4,4) (✳)	-(174)
4	$HiPr_2Si-SiiPr_2H$	3,20	2,0 (✳)	4,3 (✳)	-
5	HMePhSi-SiPhMeH	4,54	-	-	-
6	$HPh_2Si-SiPh_2H$	5,16	2,2 (✳)	-	-188
7	$H(p-FC_6H_4)_2Si-Si(p-FC_6H_4)_2H$	5,15	2,2 (✳)	-	-189
8	$H(m-ClC_6H_4)_2Si-Si(m-ClC_6H_4)_2H$	5,15	2,2 (✳)	-	-190
9	$H(p-ClC_6H_4)_2Si-Si(p-ClC_6H_4)_2H$	5,17	2,2 (✳)	-	-191
10	$H(p-BrC_6H_4)_2Si-Si(p-BrC_6H_4)_2H$	5,16	2,1 (✳)	-	-190
11	$H(m-MeC_6H_4)_2Si-Si(m-MeC_6H_4)_2H$	5,15	2,2 (✳)	-	-187,5
12	$H(p-MeC_6H_4)_2Si-Si(p-MeC_6H_4)_2H$	5,14	2,2 (✳)	-	-187
13	$H(m-MeOC_6H_4)_2Si-Si(m-MeOC_6H_4)_2H$	5,14	2,2 (✳)	-	-189
14	$H(p-MeOC_6H_4)_2Si-Si(p-MeOC_6H_4)_2H$	5,13	2,2 (✳)	-	-186,5
15	$H(p-CF_3C_6H_4)_2Si-Si(p-CF_3C_6H_4)_2H$	5,17	2,2 (✳)	-	-191,5
16	$H(PhCH_2)_2Si-Si(CH_2Ph)_2H$	3,96	(2,0) (✳)	(4,1) (✳)	-(182)
17	$HMe_2Si-SiMePhH$	3,82-4,37	2,3	4,7	-
18	$HMe_2Si-SiPh_2H$	4,17-4,99	2,2	4,5	-
19	$HMePhSi-SiPh_2H$	4,80-5,15	2,0	4,2	-
20	$HMe_2Si-SiPh_2SiMe_2H$	4,16	-	4,2	-
21	$HMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2H$	4,02-5,20	-	4,2et0,0	-
22	$HPh_2Si-SiPh_2-SiPh_2H$	5,20	-	-	-
23	$HPh_2Si-SiMe_2D$	5,15	-	-	-
24	$HMe_2Si-SiPh_2D$	3,79	-	-	-

(✳) Valeurs déterminées à partir des satellites dus au ^{29}Si.

En effet pour $H^{29}Si(Ar)_2-SiH(Ar)_2$ le spectre du satellite situé dans les champs forts (l'autre satellite étant masqué par les protons aromatiques) se présente sous la forme d'un doublet dont l'intervalle correspond à J(HH').

Les différentes constantes de couplage ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau LXIII.

On peut ainsi constater que les valeurs J(HSi-SiH) et J(HC-SiH) ne varient que très peu ; par contre les valeurs $J(^{29}SiH)$ présentent des variations notables suivant les substituants liés aux atomes de silicium.

Les valeurs entre parenthèses sont données sous toutes réserves car il est très difficile d'observer, dans ces cas, les massifs analysés par suite de la faiblesse du signal accentuée par la présence de nombreux couplages.

En ce qui concerne les déplacements chimiques δ(HSi-SiH) on peut constater (tableau LXIII) que les valeurs trouvées croissent avec le nombre de groupes phényles liés aussi bien à l'atome de silicium porteur de l'hydrogène étudié qu'à l'atome de silicium voisin (dans l'ordre, composés : 1, 17, 5, 18, 19 et 6). L'analyse des effets des groupes phényles responsables de ces résultats serait délicate étant donné que parmi ces effets il conviendrait d'envisager l'influence complexe de l'anisotropie des noyaux benzéniques.

d) - Corrélation des constantes de couplage $J(^{29}SiH)$ des tétraaryldisilanes avec les constantes de HAMMETT des substituants des groupes phényles

Certains auteurs (220) ont montré que les constantes de couplage $J(^{29}SiH)$ d'hydrogénomonosilanes sont reliées linéairement aux constantes σ^{*} de TAFT. Dans notre cas, avec les dihydrogéno-1,2 disilanes , il était difficile, pour des raisons identiques à celles exposées lors de l'étude IR, de vérifier si l'on retrouvait une relation du même type.

Toutefois, dans le cas des dihydrogéno-1,2 tétraaryldisilanes les constantes de couplage $J(^{29}SiH)$ présentent une corrélation excellente avec les constantes σ de HAMMETT des substituants des groupes phényles, bien que le problème soit assez complexe du fait de la présence de quatre groupes aryles sur

T A B L E A U LXIV

Corrélation entre les déplacements chimiques δ(HSi) ou les constantes de couplages $J(^{29}SiH)$ tétraaryldihydrogéno-1,2 disilanes et les constantes σde HAMMETT des substituants des groupes phényles

N°	Disilane	δ(SiH) ppm	$J(^{29}SiH)$ exp. Hz	$J(^{29}SiH)$ Calc. Hz	σ
1	$H(p\text{-}MeOC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}MeOC_6H_4)_2H$	5,13	-186,5	-186,3	-0,268
2	$H(p\text{-}MeC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}MeC_6H_4)_2H$	5,14	-186	-187,1	-0,170
3	$H(m\text{-}MeC_6H_4)_2Si\text{-}Si(m\text{-}MeC_6H_4)_2H$	5,15	-187,5	-187,8	-0,069
4	$H(C_6H_5)_2Si\text{-}Si(C_6H_5)_2H$	5,16	-188	-188,3	0,000
5	$H(p\text{-}FC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}FC_6H_4)_2H$	5,15	-189	-188,8	0,062
6	$H(m\text{-}MeOC_6H_4)_2Si\text{-}Si(m\text{-}MeOC_6H_4)_2H$	5,14	-189,5	-189,2	0,115
7	$H(p\text{-}ClC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}ClC_6H_4)_2H$	5,17	-190	-199,0	0,227
8	$H(p\text{-}BrC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}BrC_6H_4)_2H$	5,16	-190	-190,0	0,232
9	$H(m\text{-}ClC_6H_4)_2Si\text{-}Si(m\text{-}ClC_6H_4)_2H$	5,15	-191	-191,0	0,373
10	$H(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2H$	5,17	-191,5	-191,3	0,54

$J(^{29}SiH) = -6,77\ \sigma - 188,3$ r = 0,986 ΔJ = 0,3 Hz

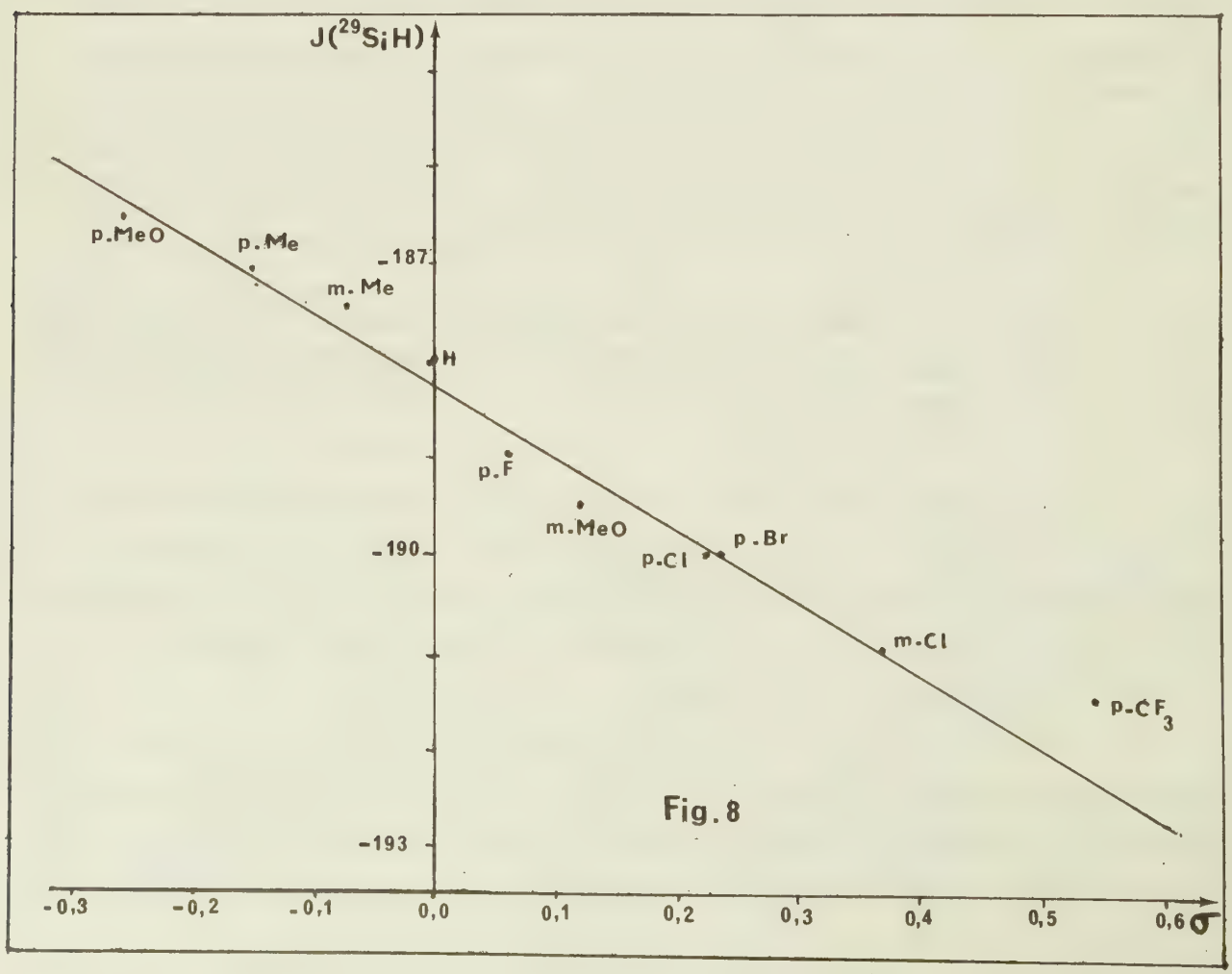


Fig.8

chaque molécule de disilane. Nous avons obtenu la droite de régression :

$$J(^{29}SiH) = -6,77\ \sigma - 188,3$$

avec un coefficient de corrélation hautement significatif (r = 0,998).

Seul le point représentatif du dérivé $H(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2H$ semble un peu singulier bien qu'il reste dans les limites des erreurs possibles.

Cette corrélation des constantes $J(^{29}SiH)$ des dihydrogéno-1,2 disilanes est analogue à celle trouvée pour $J(^{13}C\text{-}H)$ en série carbonée (toluène et tertio-butyl benzène substitués) (221) ainsi qu'à celle établie pour $J(^{29}SiH)$ dans les monosilanes substitués par un groupe aryle (220).

Un raisonnement analogue à celui que nous avons développé à propos de la corrélation, en infrarouge, de $\nu(SiH)$ avec les constantes σ de HAMMETT permet d'aboutir à la même conclusion en ce qui concerne les groupes donneurs par effet + M, tel que p-MeO par exemple, qui ne paraissent pas donner une forte conjugaison s'étendant à travers le cycle benzénique jusqu'à l'atome de silicium par l'intermédiaire de la liaison $(p\rightarrow d)\pi$ du silicium avec le cycle.

C - CONCLUSION

L'étude infrarouge nous a permis de généraliser au cas des dihydrogéno-1,2 disilanes les équations de V.A. PONOMARENKO et Yu. P. EGOROV

$$\nu(SiH) = 1011\ \Sigma X \quad \text{et} \quad \nu(SiD) = 734\ \Sigma X$$

où X représente l'effet global d'un substituant lié au silicium.

Les valeurs de X pour des groupes du type $H\Sigma_2Si$- nettement inférieures à celles des groupes carbonés montrent que l'électronégativité d'un groupe silicié est plus faible que celle d'un groupe carboné. Ceci doit provenir en particulier de l'électronégativité du silicium moindre que celle du carbone (115).

Nous avons pu aussi relier la fréquence de vibration ν(SiH) de divers tétraaryl-1,1,2,2 disilanes aux constantes σ des substituants des groupes phényles et nous n'avons pas trouvé de point singulier.

Ces conclusions sont confirmées par l'étude RMN qui nous a, par ailleurs, permis de confirmer la structure des disilanes synthétisés. En effet l'étude du massif dû aux protons liés au silicium permet, dans la plupart des cas, d'obtenir facilement la structure exacte du disilane étudié ainsi que les valeurs des constantes de couplages ^{3}J(HSi-SiH) et ^{3}J(HSi-CH). Cependant dans quelques cas, et en particulier pour les tétraalkyldisilanes symétriques, les spectres n'ont pu être interprétés et seuls les satellites dus au ^{29}Si nous ont permis d'obtenir ces valeurs.

Nous avons pu aussi relier les constantes J(^{29}SiH) de divers tétraaryl-1,1,2,2 disilanes aux constantes σ de HAMMETT.

III - ETUDES DE QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DES DIHYDROGENO-1,2 DISILANES

Nous avons envisagé deux types de réactions : remplacement direct des liaisons SiH par des liaisons SiOR ou SiCl par action des dihydrogéno-1,2 disilanes soit sur des alcools soit sur des dérivés organiques halogénés.

Nous verrons que, suivant le type de réaction étudié, et les conditions employées, il pourra y avoir substitution de l'un ou des deux atomes d'hydrogène liés aux atomes de silicium avec ou sans rupture de la liaison Si-Si.

A - Réactions de dihydrogéno-1,2 disilanes sur des alcools.

(partie expérimentale p.283)

L'étude de la synthèse d'alcoxysilanes à partir d'alcools et d'hydrogénosilanes avait permis de constater que la scission de la liaison SiH s'effectue en présence de catalyseurs appropriés (24) (115).

Parmi les différents catalyseurs que nous avons essayés avec les dihydrogéno-1,2 disilanes (alcoolates alcalins, métaux réduits, Pt, Ni/NiS, Ni/SiH, sels métalliques : Cu_2Cl_2, $FeCl_3$...) nous avons retenu, étant donné les résultats, la catalyse par alcoolate de lithium ou de sodium et par des catalyseurs au nickel mis au point au laboratoire et que nous notons"Ni/SiH"et "Ni/NiS" (voir partie expérimentale).

Les catalyseurs que nous avons essayés se subdivisent en deux groupes : d'une part des métaux ou des halogénures métalliques, et, d'autre part, les alcoolates alcalins.

Les premiers entraînent toujours intégralement la scission de la liaison Si-Si, et parmi eux les catalyseurs au nickel ont été choisis car ils permettent les réactions les plus rapides. Par contre, en présence d'alcoolates alcalins, la scission de la liaison Si-Si n'est que partielle, ce qui permet d'obtenir des dialcoxy-1,2 disilanes. Les alcoolates de potassium donnant de moins bons rendements en disilanes dialcoxylés que les alcoolates de lithium et de sodium, nous avons retenu ces derniers comme catalyseurs.

1) - Cas des catalyseurs au nickel : Ni/SiH ou Ni/NiS

TABLEAU LXV

Action d'alcools sur des dihydrogéno-1,2 disilanes ; catalyseur au Nickel (proportions alcool/disilane 2/1)

Essai N°	Alcool	disilane	catalyseur	durée h.	température °C	Produits formés		
						Rdt⁂ %	formule	%
1	MeOH	$HMe_2Si-SiMe_2H$	Ni/SiH	3	20	72	HMe_2SiOMe	100
							$Me_2Si(OMe)_2$	-
2	EtOH	$HMe_2Si-SiMe_2H$	Ni/NiS	1	70	70	HMe_2SiOEt	100
							$Me_2Si(OEt)_2$	-
3	MeOH	$HPr_2Si-SiPr_2H$	Ni/SiH	3	20	71	HPr_2SiOEt	100
							$Pr_2Si(OEt)_2$	-
4	EtOH	$HPr_2Si-SiPr_2H$	Ni/SiH	3	20	73	HPr_2SiOEt	100
							$Pr_2Si(OEt)_2$	-
5	MeOH	$HPh_2Si-SiPh_2H$	Ni/SiH	1	20	23	HPh_2SiOMe	40
						35	$Ph_2Si(OMe)_2$	60
6	MeOH	$HPh_2Si-SiPh_2H$	Ni/NiS	1	70	24	HPh_2SiOMe	40
						36	$Ph_2Si(OMe)_2$	60

⁂ rendements calculés par rapport au disilane de départ

Dans les premiers essais, réalisés avec des quantités de réactifs d'une mole de disilane pour deux d'alcool, nous avons obtenu non pas des dialcoxy-1,2 disilanes, mais des alcoxymonosilanes à côté du dihydrogéno-1,2 disilane n'ayant pas réagi (tableau LXV). Nous avons vérifié qu'en prenant des quantités moindres d'alcool, on n'obtient pas de monohydrogénoalcoxydisilane $\succ Si\,Si \prec$ (H, OR) mais de l'hydrogénoalcoxysilane $HSiOR$.

Il est à noter, par ailleurs, qu'avec les proportions alcool/disilane 2/1 (tableau LXV), les tétraalkyldisilanes (essais 1 à 4) conduisent à $HSiOR$ sans formation des dialcoxysilanes $\succ Si(OR)_2$ correspondants.

Par contre, dans le cas du tétraphényl-1,1,2,2 disilane, on obtient, dans les mêmes conditions, à côté du diphénylalcoxysilane HPh_2SiOR, surtout du diphényldialcoxysilane $Ph_2Si(OR)_2$ (quantités relatives 40/60). Parallèlement, il reste des quantités plus importantes du dihydrogéno-1,2 disilane de départ. L'ensemble de ces données souligne la réactivité relativement élevée de l'alcoxysilane HPh_2SiOR.

Quand on prend des quantités d'alcool et de disilane dans le rapport molaire 2/1, nous avons vu qu'il reste toujours des quantités plus ou moins importantes du disilane initial.

Dans le tableau LXVI sont résumés les résultats obtenus avec le rapport molaire 3/1 ; dans ce cas, après un temps assez long, on ne trouve, en général, presque plus de disilane en fin de réaction, mais cette fois, dans tous les cas, on obtient des quantités importantes de dialcoxymonosilane $\succ Si(OR')_2$ qui prédomine par rapport à HR_2SiOR' de façon d'ailleurs plus marquée quand on emploie le catalyseur Ni/SiH au lieu du catalyseur Ni/NiS.

2) - Action d'alcools en présence d'alcoolate alcalin

L'emploi de catalyseurs basiques tels que les alcoolates alcalins avait permis d'obtenir des alcoxysilanes à partir d'hydrogénosilanes; il était donc normal d'essayer ces catalyseurs pour la préparation des dialcoxy-1,2 disilanes.

Cependant, on pouvait craindre que, dès son apparition dans le milieu, le dialcoxydisilane, s'il était obtenu, ne subisse une réaction analogue à celle observée par W.H. ATWELL et D.R. WEYENBERG (223) :

TABLEAU LXVI

Action d'alcools sur des dihydrogéno-1,2 disilanes ; catalyseurs au Nickel (proportions alcool/disilane 3/1)

Essai N°	Alcool	disilane	catalyseur	durée h.	température °C	Produits formés		
						Rdt⁂ %	formule	%
1	MeOH	$HMe_2Si-SiMe_2H$	Ni/SiH	24	20	11	HMe_2SiOMe	15
						62	$Me_2Si(OMe)_2$	85
2	MeOH	$HMe_2Si-SiMe_2H$	Ni/NiS	7	70	25	HMe_2SiOMe	36
						44	$Me_2Si(OMe)_2$	64
3	EtOH	$HMe_2Si-SiMe_2H$	Ni/SiH	24	20	12	HMe_2SiOEt	18
						55	$Me_2Si(OEt)_2$	82
4	i-PrOH	$HMe_2Si-SiMe_2H$	Ni/SiH	24	20	9	HMe_2SiO i-Pr	13
						61	$Me_2Si(O$ i-$Pr)_2$	87
5	MeOH	$HPr_2Si-SiPr_2H$	Ni/SiH	24	20	6	HPr_2SiOMe	11
						48	$Pr_2Si(OMe)_2$	89
6	MeOH	$HPr_2Si-SiPr_2H$	Ni/NiS	7	70	28	HPr_2SiOMe	40
						41	$Pr_2Si(OMe)_2$	60
7	MeOH	$HPh_2Si-SiPh_2H$	Ni/SiH	7	20	20	HPh_2SiOMe	12
						53	$Ph_2Si(OMe)_2$	88
8	MeOH	$HPh_2Si-SiPh_2H$	Ni/NiS	1	70	13	HPh_2SiOMe	22
						47	$Ph_2Si(OMe)_2$	78

⁂ rendements calculés par rapport au disilane de départ

$$2\ MeO\ Me_2\ Si\text{-}Si\ Me_2OMe \xrightarrow[100°]{\varepsilon\ MeOLi} Me_2\ Si\ (OMe)_2 + MeO\ (SiMe_2)_3\ OMe$$

Si cette réaction devait avoir lieu dans notre cas, elle gênerait et même empêcherait l'obtention du disilane escompté.

Aussi, pour limiter, si possible, cette réaction parasite, nous avons effectué nos expériences à la température ambiante en présence d'un solvant.

Nous avons pu obtenir, finalement, le dialcoxy-1,2 tétraalkyldisilane, $R_2(R'O)Si\text{-}Si(OR')R_2$ (Rdt : 40 %) à côté des alcoxysilanes, HR_2SiOR' et $R_2Si(OR')_2$ (tableau LXVII, essais 1 à 5). Dans chaque cas, de faibles quantités de produits lourds se retrouvent dans le résidu de la distillation.

Avec le tétraphényldisilane (essai 6) nous n'avons pas pu obtenir de dialcoxydisilane, les seuls produits isolés étant les alcoxymonosilanes correspondants.

3) - Discussion

Dans les essais précédents, nous venons de voir que les tentatives de passage de systèmes du type $HSi\text{-}SiH$ à des dérivés en $ROSi\text{-}SiOR$, par action d'alcools en présence de divers catalyseurs, entraînaient, dans les meilleurs des cas, des taux de rupture importants de la liaison Si-Si.

Au cours de ce travail, notre objectif principal était d'ordre synthétique ; aussi n'avons-nous pas développé de recherche pour préciser le mécanisme de ces réactions ce qui nécessiterait des études cinétiques et stéréochimiques.

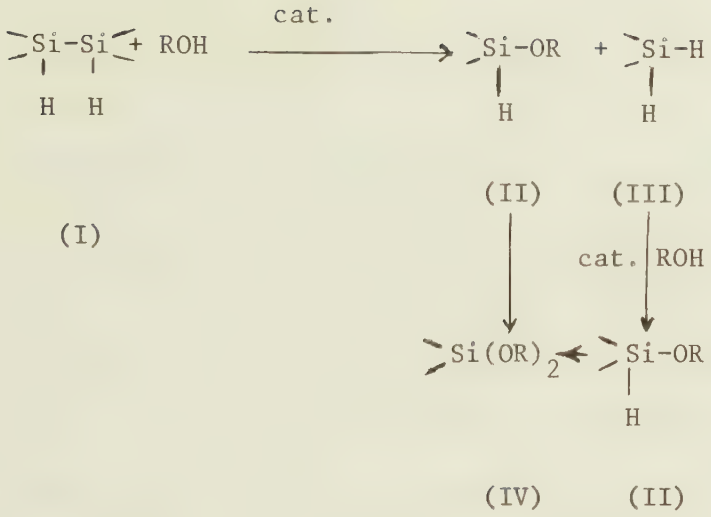
Nous avons toutefois noté quelques observations et réalisé quelques essais simples qui permettent, surtout dans le cas de la catalyse par les alcoolates alcalins, de rejeter certaines évolutions ou, au contraire, d'en mettre d'autres en évidence susceptibles de rendre compte des résultats.

Nous remarquerons tout d'abord que, quel que soit le catalyseur, en aucun cas, la scission de la liaison Si-Si ne peut faire intervenir l'évolution suivante :

T A B L E A U LXXII

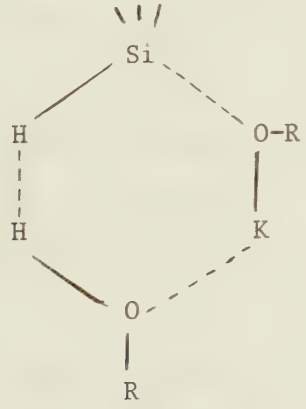
Action d'alcools sur des dihydrogéno-1,2 disilanes
Catalyseurs alcoolates alcalins
température 20°

essai N°	Alcool	Disilane	catalyseur	durée h.	Produits formés		
					Formule	Rdt. %	% Relatifs
1	MeOH	H Me_2 Si-Si Me_2 H	Li	24	MeO Me_2 Si-Si Me_2 OMe	39	
					H Me_2 Si OMe	16	41
					Me_2 Si $(OMe)_2$	24	59
2	MeOH	H Me_2 Si-Si Me_2 H	Na	24	MeO Me_2 Si-Si Me_2 OMe	41	
					H Me_2 Si OMe	21	47
					Me_2 Si $(OMe)_2$	28	63
3	EtOH	H Me_2 Si-Si Me_2 H	Li	24	EtO Me_2 Si-Si Me_2 OEt	41	
					H Me_2 Si OEt	16	38
					Me_2 Si $(OEt)_2$	26	62
4	MeOH	H Pr_2 Si-Si Pr_2 H	Li	22	MeO Pr_2 Si-Si Pr_2 OMe	46	
					H Pr_2 Si OMe	16	40
					Pr_2 Si (OMe)	24	60
5	EtOH	H Pr_2 Si-Si Pr_2 H	Na	22	EtO Pr_2 Si-Si Pr_2 OEt	43	
					H Pr_2 Si OEt	16	39
					Pr_2 Si $(OEt)_2$	24	61
6	MeOH	H Ph_2-Si Ph_2 H	Li	18	MeO Ph_2 Si-Si Ph_2 OMe	0	
					H Ph_2 Si OMe	12	20
					Ph_2 Si $(OMe)_2$	48	80

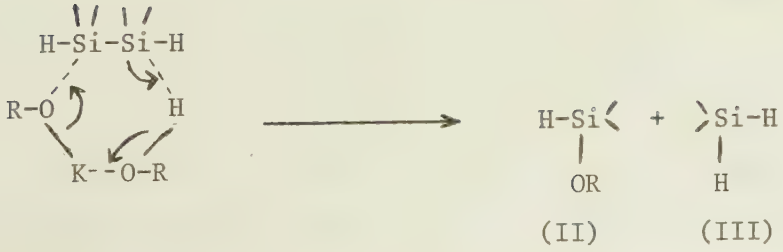


Nous avons vérifié, en effet, que lorsqu'on emploie comme dihydrogéno-1,2 disilane $HMe_2Si-SiMe_2H$, il ne se dégage jamais de H_2SiMe_2 (E = 20°/760) quels que soient le catalyseur et les conditions utilisés.

Nous remarquerons par ailleurs, que lorsqu'on utilise un alcoolate alcalin comme catalyseur, il n'est pas possible d'interpréter la scission de la liaison Si-Si en transposant le mécanisme S_Ni-Si proposé par L.H. SOMMER et al. (224) (225) pour rendre compte de la scission des liaisons Si-H par des alcools en présence d'alcoolate.



R = t-Bu, C_6H_{11}



(II) (III) (A)

L'action des alcools sur les dihydrogéno-1,2 disilanes en présence d'alcoolate alcalin permettant d'obtenir en fin de réaction les dialcoxy-1,2 disilanes RO-Si-Si-OR correspondants, à côté de dérivés en HSiOR et $Si(OR)_2$ engendrés par la scission de la liaison Si-Si, nous avons essayé de voir s'il était possible d'interpréter les résultats de la réaction en supposant la formation intermédiaire d'un monohydrogénomonoalcoxydisilane non observé en fin d'opération.

Nous avons donc repris l'essai 2 (tableau LXVII, $HMe_2Si-SiMe_2H$/MeOH : 2/1) en prenant comme alcool le méthanol deutérié MeOD et nous avons comparé les résultats de cette réaction à ceux donnés par l'action, dans les mêmes conditions, de MeOD sur le disilane monométhoxylé, $HMe_2Si-SiMe_2OMe$ (VI) dont nous verrons la synthèse dans le chapitre suivant. Dans les deux cas, nous obtenons en fin de réaction les mêmes types de dérivés :

HMe_2SiOMe (II)

DMe_2SiOMe (II')

$Me_2Si(OMe)_2$ (IV)

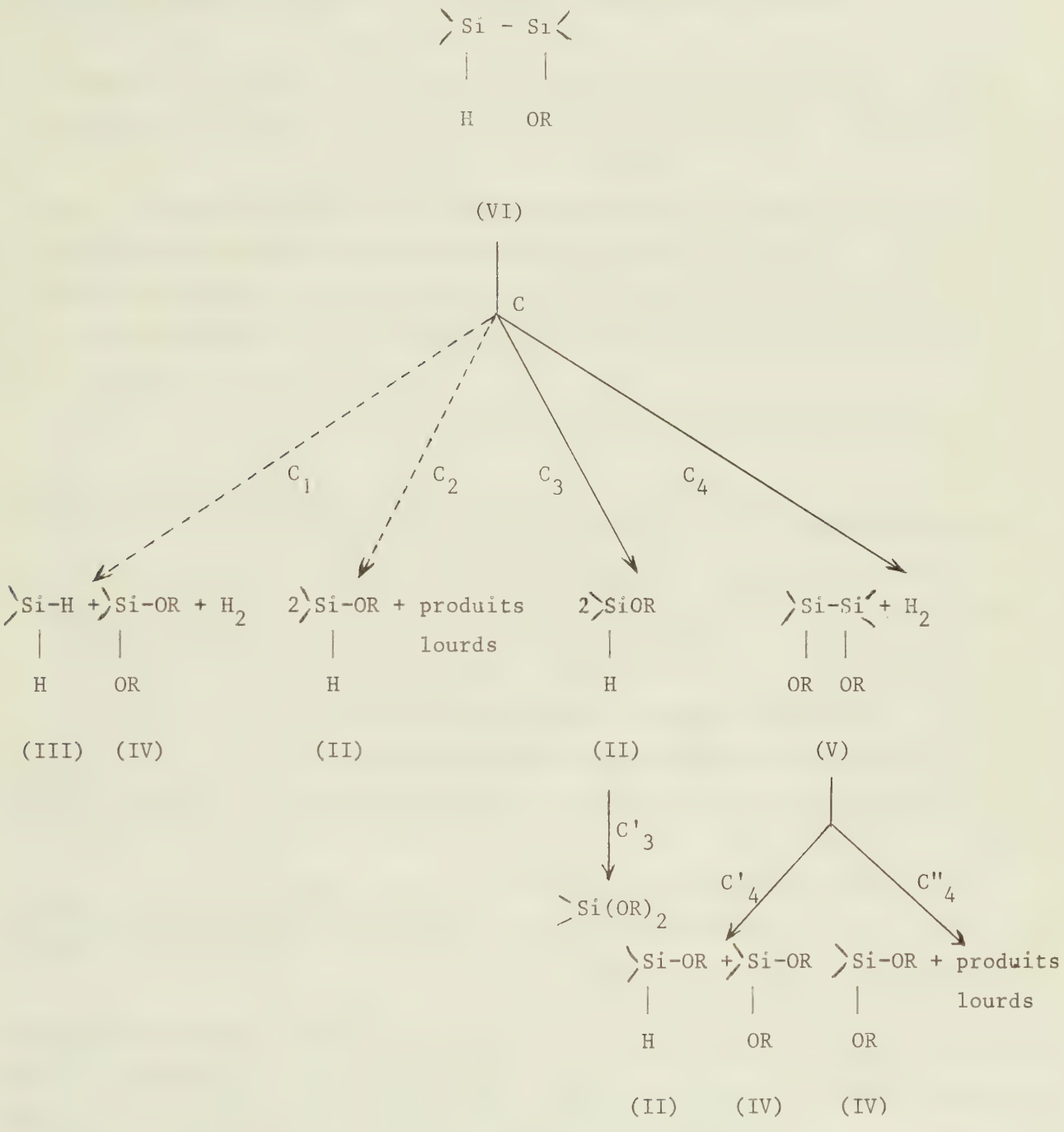
$Me_2Si(MeO)-SiMe_2(OMe)$ (V)

Les rendements en (IV) et (V) sont pratiquement les mêmes que dans l'essai 2, quant aux proportions relatives des méthoxysilanes (II) et (II'), elles ne varient guère d'un essai à l'autre puisque nous trouvons à partir de $HMe_2Si-SiMe_2H$, II/II' = 45/55 et à partir de $HMe_2Si-SiOMe$, II/II' = 43/57.
Nous avons vérifié par ailleurs,au cours d'expériences tests, qu'il n'intervenait pas de transformation de SiH en SiD au niveau des disilanes de départ ou de HMe_2SiOMe (formé). En traitant en effet l'un ou l'autre de ces disilanes ou HMe_2SiOMe par un défaut de MeOD, nous constatons en fin de réaction que le disilane ou le silane excédentaire ne renferme pas de liaison SiD. Notons qu'il n'en est pas de même avec les catalyseurs au nickel.

En définitive, les résultats observés lorsqu'on catalyse la réaction par un alcoolate paraissent compatibles avec le passage par une structure monométhoxydisilane.

$$\underset{\text{(I)}}{\overset{H\ H}{\text{Si-Si}}} + ROH \xrightarrow{RO^-} \underset{\text{(VI)}}{\overset{H\ OR}{\text{Si-Si}}} + H_2 \qquad (B)$$

Ensuite, à partir de (VI) quatre types d'évolution peuvent être, a priori, envisagés :



L'évolution C_1 peut être rejetée d'emblée d'après ce que nous avons dit. Il semble qu'il en soit de même pour l'évolution C_2 qui consisterait en une extension aux monosilanes (VI) de la réaction de type C''_4 observée par W.H. ATWELL et D.R. WEYENBERG (223) avec le diméthoxy-1,2 tétraméthyldisilane dans des condi-

tions voisines des nôtres :

$$(MeO)Me_2Si\text{-}SiMe_2(OMe) \xrightarrow{\varepsilon EtONa} Me_2Si(OMe)Me_2Si\text{-}SiMe_2\text{-}SiMe_2(OMe)$$

Nous avons pu constater en effet que $HMe_2Si\text{-}SiMe_2OMe$, dérivé du type (VI) ne donne lieu à aucune réaction par traitement avec un alcoolate de sodium (EtONa) en quantité catalytique.

En résumé, il semble possible d'interpréter les résultats observés lors de la catalyse par les alcoolates en faisant intervenir la formation d'un monoalcoxydisilane intermédiaire (VI) réaction (B) suivie des évolutions concurrentielles : $C_3 + C'_3$, d'une part, et $C_4 + C'_4 + C''_4$, d'autre part.

4) - Conclusion

L'action des alcools sur les dihydrogéno-1,2 disilanes a montré la grande réactivité de la liaison Si-Si dans ces dérivés.

En présence de catalyseurs au nickel, la scission de la liaison Si-Si a été systématique ; notons que, la même expérience réalisée en prenant l'hexaméthyldisilane, ne conduit à aucune réaction.

Cependant, l'emploi d'un alcoolate alcalin comme catalyseur nous a permis de préparer des dialcoxy-1,2 disilanes mais les rendements sont demeurés peu élevés (inférieurs à 50 %) du fait de l'intervention de la scission concurrentielle de la liaison Si-Si.

Aussi, pour préparer les dialcoxydisilanes, nous préfèrerons employer, comme nous le verrons par la suite, l'action des alcools sur les dichloro-1,2 disilanes en présence de base.

L'obtention de ces dichloro-1,2 disilanes peut se faire, comme nous l'avons déjà signalé, par action des chlorures d'acides sur les hexaalkyl ou aryldisilanes. En fait, il s'est révélé préférable de préparer ces dichloro-1,2 disilanes à partir des dihydrogéno-1,2 disilanes, comme nous le verrons dans le prochain paragraphe.

B - Réactions de dihydrogéno-1,2 disilanes sur des dérivés halogénés

Dans la première partie de ce travail, nous avons décrit une préparation des dichloro-1,2 disilanes faisant intervenir l'action de chlorures d'acides sur des hexaalkyl ou aryl disilanes. Bien que cette méthode donne facilement des dichloro-1,2 disilanes, ces dérivés dichlorés se trouvent malheureusement souillés par les monochloro et trichlorodisilanes correspondants, difficilement séparables par distillation.

Il était, de ce fait, intéressant d'obtenir les dichloro-1,2 disilanes à partir des dihydrogéno-1,2 disilanes.

Les méthodes permettant de remplacer dans un monosilane l'atome d'hydrogène d'une liaison Si-H par un atome d'halogène peuvent être classées en deux catégories :

- action directe d'un halogénure minéral sur l'hydrogénosilane,
- action d'un halogénure organique sur la liaison Si-H.

Nous avons retenu ce dernier type de méthode étant donné la sûreté, en général, de ces réactions au cours desquelles nous verrons que n'intervient pas de scission de liaison Si-Si ou Si-C .

Il n'en est pas de même avec le premier groupe de méthodes.

En ce qui concerne, tout d'abord, les halogénures métalliques, nous avons vu (première partie) qu'ils provoquaient couramment la scission de la liaison Si-Si.

M. KUMADA et al. (227) ont, d'autre part, montré que les halogènes coupent la liaison Si-Si des hexaalkyldisilanes.

Par ailleurs, le procédé d'halogénation des monosilanes en SiH préconisé par A. STOCK et J. SOMIESKI (228) (action de HX en présence d'halogénure d'aluminium) ne peut être employé ici, car dans ces conditions, les disilanes se scindent en monosilanes comme cela a été établi dans le cas des hexaalkyldisilanes (117).

Notons que lorsque le disilane renferme des liaisons SiPh, celles-ci peuvent être sélectivement scindées par les halogènes ou les hy-

drures d'halogènes ; ainsi F. FEHER, P. PLICHTA et R. GUILLERY (229) ont scindé à basse température (-80°) les liaisons SiPh de dérivés tels que $H_2PhSi-SiPhH_2$, sans toucher aux liaisons SiH , en opérant en présence d'un halogène (Cl_2 ou Br_2) ou de HX (X = Cl ou Br) ; nous avons eu l'occasion d'appliquer un tel type de réaction dans divers cas comme nous le verrons dans la troisième partie.

Toutefois, H. GILMAN et al. (172) ont pu obtenir, à partir de $HPh_2Si-SiPh_2H$, le dérivé dihalogéné correspondant à la coupure des liaisons SiH en utilisant comme agent d'halogénation Br_2 ou Cl_2 ; les rendements sont peu élevés (de l'ordre de 50%) et nous avons pu vérifier qu'il intervenait en même temps des scissions de liaisons Si-Si et SiPh.

Quant à l'action d'halogénures organiques comme agents d'halogénation des liaisons SiH nous verrons qu'elle se révèle douce et d'un emploi particulièrement souple, ce qui nous a même permis, à partir des dihydrogéno-1,2 disilanes, d'obtenir, parfois sélectivement, l'halogénation d'une seule liaison SiH.

Y. NAGAI et al. (230) (231) avaient réalisé l'halogénation d'hydrogénosilanes au moyen d'halogénoalcanes en présence de peroxydes organiques.

Nous n'avons toutefois pas employé cette méthode, car on sait que les peroxydes peuvent réagir sur les disilanes (232) (233) (234); aussi avons nous préféré, au début, catalyser ces réactions par irradiation U.V. selon une technique mise au point au laboratoire et qui avait donné de bons résultats (235) pour l'halogénation par CCl_4 ou $HCCl_3$ d'hydrogénomonosilanes.

Nous verrons que l'on peut aussi réaliser des halogénations en l'absence d'irradiations visibles ou U.V. par simple chauffage à température modérée.

Une très grande variété de dérivés halogénés organiques s'est révélée susceptible d'assurer l'halogénation des présents disilanes ; en particulier les halogénures d'acides donnent aussi des réactions aisées alors qu'ils ne réagissent pas, dans les mêmes conditions, avec les monosilanes en SiH .

Dans le cas d'une série de tétraaryldisilanes nous avons réalisé une étude cinétique de la formation par voie photochimique des disilanes monohalogénés ; ceci nous a permis, en utilisant entre autres la corrélation de HAMMETT , de mettre en évidence certains caractères de ces réactions.

1 - Obtention de dérivés dihalogénés.

Les dichloro-1,2 disilanes ont été obtenus commodément par extension de la méthode d'halogénation mise au point au laboratoire pour préparer des halogénosilanes à partir d'hydrogénosilanes.

Ainsi un mélange d'hydrogénosilane $HSiR_3$, et de CCl_4 (ou $HCCl_3$) pris en excès (4/1) était placé dans un ballon de quartz et irradié au moyen d'une lampe à vapeur de mercure (haute pression) . Le dégagement de chaleur de la lampe entraînait le reflux du mélange.

Dans notre cas, nous nous sommes rendu compte que le remplacement du ballon de quartz par un ballon en "Pyrex"ne modifiait pas de façon appréciable la vitesse de ces réactions ni, par suite, les rendements en dihalogéno-1,2 disilanes. La température ayant une influence, comme nous le verrons en § (B) 2° , nous avons finalement utilisé, de façon à obtenir des résultats comparables, un réacteur en verre "Pyrex" à double enveloppe avec circulation d'un fluide thermostaté (fig. 12 page 293) ; en général, la température a été maintenue à 80° (température de reflux de CCl_4 , et de $Me_4Si_2H_2$) pour les différents polyhalogénoalcanes utilisés,sauf dans le cas du chloroforme où la température d'ébullition n'est que de 65°.

Dans ces conditions, l'halogénation conduit aisément avec les polyhalogénosilanes aux dihalogéno-1,2 disilanes recherchés.

Les résultats ainsi obtenus sont mentionnés dans le tableau LXVIII .

Il est à remarquer tout d'abord, que cette réaction est plus facile avec les disilanes qu'avec les silanes. Ainsi, avec CCl_4 la durée d'irradiation pour $HSiPh_3$ est de 7 heures et seulement de 0,5 h. pour $HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$.

On peut aussi constater que la facilité de la réaction

T A B L E A U LXVII

Action de polyhalogénoalcanes sur des dihydrogéno-1,2 disilanes, par irradiation et chauffage

Préparation de dihalogéno-1,2 disilanes.

N° essai	polyhalogéno-alcanes *	dihydrogéno-1,2 disilane	température	durée **	Produits obtenus				
					Rdt global	dihalogéno-1,2 disilane		polyhalogénoalcanes	
			%	h.	%	formule	% CPV	formule	% CPV
1	CCl_4	H Me_2 Si-Si Me_2 H	80	4,5	85	Me_2ClSi-$SiClMe_2$	100	$HCCl_3$ CH_2Cl_2 Me Cl CH_4	∿ 100 traces - -
2	$HCCl_3$	H Me_2 Si-Si Me_2 H	65	8	80	Me_2ClSi-$SiClMe_2$	100	CH_2Cl_2 Me Cl CH_4	∿ 100 traces
3	CH_2Cl-CH_2Cl	H Me_2Si-Si Me_2H	80	15	78	Me_2ClSi-$SiClMe_2$	100	Me-CH_2 Cl Me-Me	100 -
4	CH_2Cl-CCl_3	HMe_2 Si-Si Me_2 H	80	6	79	Me_2ClSi-$SiClMe_2$		CH_2Cl-$CHCl_2$ Me-CCl_3	100 -
5	CH_2Cl-$CHCl$-CH_2Cl	HMe_2Si-SiMe_2H	80	10	79	Me_2ClSi-$SiClMe_2$	100	CH_2Cl-CH_2-CH_2Cl Me-CH_2Cl-CH_2Cl	98 2
6	Br CCl_3	H Me_2Si-Si Me_2 H	80	4	95	Me_2BrSi-$SiBrMe_2$ Me_2ClSi-$SiBrMe_2$ Me_2ClSi-$SiClMe_2$	30 50 20	$HCCl_3$ $HCBrCl_2$	55 45
7	CCl_4	H Pr_2Si-Si Pr_2 H	80	6,5	85	Pr_2ClSi-$SiClPr_2$	100	$HCCl_3$ CH_2Cl_2	100 -
8	$HCCl_3$	HPr_2Si-SiPr_2H	65	10	80	Pr_2ClSi-$SiClPr_2$	100	CH_2Cl_2 MeCl	100 -
9	$BrCCl_3$	HPr_2Si-SiPr_2H	80	6	87	Pr_2BrSi-$SiBrPr_2$ Pr_2ClSi-$SiBrPr_2$ Pr_2ClSi-$SiClPr_2$	31 48 19	$HCCl_3$ $HCCl_2Br$	66 34
10	CCl_4	H Me_2 Si-Si PhMe H	80	6	76	Me_2ClSi-$SiClPhMe$	100	$HCCl_3$ CH_2Cl_2	100 -
11	CCl_4	H Me_2Si-Si Ph_2H	80	5,5	80	Me_2ClSi-$SiClPh_2$	100	$HCCl_3$ CH_2Cl_2	100
12	CCl_4	HMePh Si-SiPhMe H	80	5	82	$MePhClSi$-$SiClPhMe$	100	$HCCl_3$ CH_2Cl_2	100 -
13	CCl_4	HMePh Si-Si Ph_2 H	80	2	95	$MePhClSi$-$SiClPh_2$	100	$HCCl_3$ CH_2Cl_2	100 -
14	CCl_4	H Ph_2 Si-SiPh_2 H	80	0,5	99	Ph_2ClSi-$SiClPh_2$	100	$HCCl_3$ CH_2Cl_2	100 -
15	$HCCl_3$	H Ph_2Si-Si Ph_2 H	80	5,5	97	Ph_2ClSi-$SiClPh_2$	100	CH_2Cl_2 MeCl	100 -

* Proportions polyhalogénoalcane/disilane: 4/1

** Réaction suivie par IR, la disparition de la bande ν(SiH) vers 2100 cm^{-1} indiquant la fin de la réaction.

dépend du nombre de groupes phényles liés aux atomes de silicium ; plus ce nombre est élevé, plus la réaction est rapide : en prenant CCl_4 comme réactif antagoniste, à 80°, nous trouvons :

5h. pour HMePhSi-SiPhMeH , 2h. pour $HMePhSi-SiPh_2H$ et 0,5 h. pour $HPh_2Si-SiPh_2H$.

Par ailleurs, dans les conditions où nous opérons (large excès de polyhalogénoalcane 4/1) la réduction de ce dérivé par les liaisons SiH du disilane s'arrête généralement au stade de la substitution d'un seul atome d'halogène par un atome d'hydrogène. Ainsi, par exemple, avec CCl_4 , obtient-on, de façon quasi exclusive, $HCCl_3$, tandis qu'avec $HCCl_3$, on obtient seulement H_2CCl_2 .

La réactivité de ces polyhalogénoalcanes décroît en même temps que diminue le nombre d'atomes d'halogène liés à un même atome de carbone (par exemple, essais 3 et 4) .

De plus, on retrouve l'ordre classique de réactivité Br > Cl (essai 6 et 9) qui est aussi celui qu'avaient mentionné divers auteurs (230) (236) lors de l'halogénation de monosilanes en SiH .

On retrouve également l'ordre de réactivité

$$\underset{(2^{re})}{C - Cl} > \underset{(1^{re})}{C - Cl}$$

observé lors de l'halogénation radicalaire des halogénosilanes (230) .

2 - Obtention d'hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes $\rangle Si-Si\langle$ (H, Cl)

a) - Réactions effectuées par irradiation à 40° ou 60°

α) Monohalogénoalcanes

Avec les monohalogénoalcanes, on observe encore une halogénation des dihydrogéno-1,2 disilanes mais les réactions se révèlent beaucoup plus lentes que les précédentes (tableau LXIX) . Ainsi, quand on irradie un mélange de $HMe_2Si-SiMe_2H$ et de EtBr en laissant le chauffage

TABLEAU LXIX

Action de monohalogénoalcanes sur des dihydrogéno-1,2 disilanes, par chauffage (température 40°) et irradiation.

N° essai	Monohalogénoalcane *	dihydrogéno-1,2 disilane	Durée irradiation h.	halogénodisilanes		
				Rdt. global %	formule	% CPV
1	Et Br	H Me_2 Si-Si Me_2 H	30	40	H Me_2 Si-Si Br Me_2 Me_2 Br Si-Si Br Me_2	81 19
2	n-Pr Cl	H Me_2 Si-Si Me_2 H	30	42	H Me_2 Si-Si Cl Me_2 Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	82 18
3	i-Pr Cl	H Me_2 Si-Si Me_2 H	30	55	H Me_2 Si-Si Cl Me_2 Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	80 20
4	n-Pr Br	H Me_2 Si-Si Me_2 H	30	50	H Me_2 Si-Si Br Me_2 Me_2 Br Si-Si Br Me_2	80 20
5	n-Bu Cl	H Me_2 Si-Si Me_2 H	30	48	H Me_2 Si-Si Cl Me_2 Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	78 22
6		H Me_2 Si-Si Me_2 H	20	55	H Me_2 Si-Si Cl Me_2 Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	80 20
7		H Me_2 Si-Si Me_2 H	20	55	H Me_2 Si-Si Br Me_2 Me_2 Br Si-Si Br Me_2	81 19
8	C_6H_5 Cl	H Me_2 Si-Si Me_2 H	48	5	H Me_2 Si-Si Cl Me_2	100
9	C_6H_5 Br	H Me_2 Si-Si Me_2 H	48	6	H Me_2 Si-Si Br Me_2	100
10	i-Pr Cl	H Pr_2 Si-Si Pr_2 H	20	50	H Pr_2 Si-Si Cl Pr_2 Pr_2 Cl Si-Si Cl Pr_2	75 25
11	n-Pr Cl	H Pr_2 Si-Si Pr_2 H	20	40	H Pr_2 Si-Si Cl Pr_2 Pr_2 Cl Si-Si Cl Pr_2	75 25
12	Et Br	H Ph_2 Si-Si Ph_2 H	6,5	80	Ph_2 Cl Si-Si Cl Ph_2	100
13	n-Pr Cl	H Ph_2 Si-Si Ph_2 H	6	75	Ph_2 Cl Si-Si Cl Ph_2	100
14	i-Pr Cl	H Ph_2 Si-Si Ph_2 H	5,5	85	Ph_2 Cl Si-Si Cl Ph_2	100
15	CH_2=CH-CH_2 Br	H Me_2 Si-Si Me_2 H	10	80	H Me_2 Si-Si Br Me_2 Me_2 Br Si-Si Br Me_2	30 70
16	CH_2=CH-CH_2 Br	H Pr_2 Si-Si Pr_2 H	10	83	H Pr_2 Si-Si Br Pr_2 Pr_2 Br Si-Si Br Pr_2	27 73
17	Ph_3 CCl	H Me_2 Si-Si Me_2 H	10	88	Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	100

* Proportions monohalogénoalcane /disilane: 4/1

produit par la lampe assurer le reflux du bromure d'éthyle, on trouve qu'après 30 heures 40% seulement du disilane a été transformé et encore obtient-on un mélange de bromosilanes contenant plus de 80% de dérivés halogénés.

Bien que le rendement global en monohalogénodisilane soit pour l'instant faible (ici de l'ordre de 30%), ce résultat est déjà intéressant car il montre la possibilité d'obtenir des dérivés nouveaux aux possibilités réactionnelles variées. Nous verrons (au 3°) qu'en choisissant le réactif halogéné et les conditions, on peut même obtenir les monochlorodisilanes avec des rendements très élevés, la réactivité des liaisons Si-H du disilane de départ étant très supérieure à celle de la liaison Si-H du monochlorodisilane formé.

Les résultats obtenus avec EtBr ont été généralisés au cas de divers autres dérivés monohalogénés pris en excès (4/1) , en opérant, dans tous les cas, dans le réacteur habituel à double enveloppe thermostaté à 40° (pour pouvoir comparer au cas de EtBr dont le début du reflux est à 40°).

En général, on obtient, au bout de plusieurs dizaines d'heures, un mélange de disilanes halogénés où prédomine très nettement le monohalogénodisilane (tableau LXIX) . Toutefois, dans les exemples 12 à 17, il n'en est plus de même. Les réactions sont beaucoup plus rapides et conduisent en quelques heures à un produit final contenant de façon prédominante, si ce n'est quasi exclusive, le dihalogéno-1,2 disilane. Dans le cas des essais 12, 13 et 14, ceci est attribuable au fait que le disilane renferme deux groupes phényles par atome de silicium, ce qui augmente très fortement la réactivité de la liaison SiH. Dans les essais 15 à 17, c'est au contraire la réactivité du dérivé halogéné qui doit être mise en cause.

Pour terminer, remarquons que même les halogénobenzènes (essais 8 et 9) peuvent servir d'agent d'halogénation. Toutefois, ce qui n'est pas surprenant, leur réactivité est très réduite puisqu'il faut 48 heures pour obtenir un taux de transformation de 5 à 6% et le dérivé halogéné obtenu est alors constitué uniquement par le monohalogénodisilane.

β) Chlorures d'acides

Dans des conditions analogues aux précédentes, les chlorures d'acides pris en excès (4/1) réagissent aussi avec les dihydrogéno-1,2 disilanes en conduisant, avec des rendements intéressants, à des mélanges de monochloro et de dichlorodisilanes (tableau LXX) . Le chlorure d'acide se trouve réduit en aldéhyde facilement isolable. Notons que ces résultats diffèrent fortement de ceux obtenus par action des trialkylsilanes sur les chlorures d'acides en présence de chlorure d'aluminium (236), de chlorure de zinc (235) ou de catalyseurs au nickel (235). En effet, dans ces cas, l'aldéhyde ne peut être isolé et réagit sur les composés présents dans le milieu réactionnel, ce qui n'intervient pas ici. Par contre, cette réaction est analogue à celle découverte par J.D. CITRON (237) (action RCOCl sur $HSiR_3$ en présence de Pd/C).

b) - Réactions thermiques sans irradiation visible ou U.V.

De façon à nous rendre compte si la température avait une influence dans les réactions précédentes, nous avons tout d'abord essayé de faire réagir, dans l'obscurité, CCl_4 sur $HMe_2Si\text{-}SiMe_2H$ à 80° C, température à laquelle avait été réalisé le premier essai dans A (tableau LXVIII). Nous avons alors constaté qu'au bout du même laps de temps (4,5h.) on obtient le même taux de transformation du dihydrogénodisilane,seulement cette fois, il s'est formé un mélange de dérivés halogénés renfermant des proportions à peu près égales de monohalogéno- et de dihalogénodisilane (tableau LXXI) ce qui indique une halogénation moins avancée que lorsqu'on opère en présence d'irradiations.

Nous avons donc repris les expériences précédentes en opérant dans l'obscurité ; cela pouvant être éventuellement intéressant pour obtenir les dérivés monochlorés correspondants aux dihydrogéno-1,2 disilanes.

α) Polyhalogénoalcanes

Dans le tableau LXXI sont résumés les résultats de l'action des polyhalogénoalcanes, pris en excès (4/1) sur les dihydro-

T A B L E A U LXX

Action de chlorures d'acides par des dihydrogéno-1,2 disilanes par chauffage et irradiation.

N° essai	chlorure d'acide *	dihydrogéno-1,2 disilane	température	durée d'irradiation h.	Produits obtenus				
					Rdt global %	disilanes chlorés		aldéhyde	
						formule	% CPV	Rdt %	formule
1	MeCOCl	$HMe_2Si-SiMe_2H$	35	15	60	$HMe_2Si-SiClMe_2$ $Me_2ClSi-SiClMe_2$	50 50	59	MeCHO
2	EtCOCl	$HMe_2Si-SiMe_2H$	40	15	62	$HMe_2Si-SiClMe_2$ $Me_2ClSi-SiClMe_2$	52 48	62	EtCHO
3	n-PrCOCl	$HMe_2Si-SiMe_2H$	40	15	65	$HMe_2Si-SiClMe_2$ $Me_2ClSi-SiClMe_2$	60 40	66	n-PrCHO
4	n-PrCOCl	$HPr_2Si-SiPr_2H$	40	18	60	$HPr_2Si-SiClPr_2$ $Pr_2ClSi-SiClPr_2$	55 45	58	n-PrCHO
5	PrCOCl	HMePhSi-SiPhMeH	40	18	68	HMePhSi-SiClPhMe MePhClSi-SiClPhMe	44 56	64	n-PrCHO
6	PhCOCl	$HMe_2Si-SiMe_2H$	60	10	70	$HMe_2Si-SiClMe_2$ $Me_2ClSi-SiClMe_2$	55 45	71	PhCHO
7	PhCOCl	$HPr_2Si-SiPr_2H$	60	10	69	$HPr_2Si-SiClPr_2$ $Pr_2ClSi-SiClPr_2$	51 49	73	PhCHO
8	PhCOCl	HMePhSi-SiPhMeH	60	5	78	HMePhSi-SiClPhMe MePhClSi-SiClPhMe	38 62	73	PhCHO
9	PhCOCl	$HMePhSi-SiPh_2H$	60	5	81	$HMePhSi-SiClPh_2$ $MePhSi-SiPh_2H$ $MePhClSi-SiClPh_2$	35 0 65	75	PhCHO
10	PhCOCl	$HPh_2Si-SiPh_2H$	60	2	88	$HPh_2Si-SiClPh_2$ $Ph_2ClSi-SiClPh_2$	4 96	84	PhCHO

* Proportions chlorure d'acide/disilane: 4/1

T A B L E A U LXXI

Action des polyhalogénoalcanes, par chauffage, sur des dihydrogéno-1,2 disilanes symétriques.

N° essai	polyhalogéno-alcanes *	dihydrogéno-1,2 disilane	température	durée chauffage$_{h.}$	Produits obtenus				
					Rdt global	disilanes chlorés		polyhalogénoalcanes	
						Formule	% CPV	formule	% CPV
1	CCl_4	H Me_2 Si-Si Me_2 H	80	4,5	83	H Me_2 Si-Si Cl Me_2 Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	55 45	H CCl_3 CH_2 Cl_2	∿100 trace
2	H CCl_3	H Me_2 Si-Si Me_2 H	65	8	80	H Me_2 Si-Si Cl Me_2 Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	80 20	CH_2 Cl_2 Me Cl	100 -
3	CH_2Cl-CCl_3	H Me_2 Si-Si Me_2 H	80	12	81	H Me_2 Si-Si Cl Me_2 Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	80 20	CH_2Cl-$CHCl_2$ Me CCl_3	100 -
4	CCl_4	H Pr_2 Si-Si Pr_2 H	80	6,5	85	H Pr_2 Si-Si Cl Pr_2 Pr_2 Cl Si-Si Cl Pr_2	60 40	H CCl_3 CH_2 Cl_2	100 -
5	H CCl_3	H Pr_2 Si-Si Pr_2 H	65	10	84	H Pr_2 Si-Si Cl Pr_2 Pr_2 Cl Si-Si Cl Pr_2	87 13	CH_2 Cl_2 Me Cl	100 -
6	CCl_4	H Ph_2 Si-Si Ph_2 H	80	0,5	92	H Ph_2 Si-Si Ph_2 Cl Si-Si Cl Ph_2	5 95	H CCl_3 CH_2 Cl_2	100 -
7	H CCl_3	H Ph_2 Si-Si Ph_2 H	65	5,5	92	H Ph_2 Si-Si Cl Ph_2 Ph_2 Cl Si-Si Cl Ph_2	10 90	CH_2 Cl_2 Me Cl	100 -
8	Br CCl_3	H Me_2 Si-Si Me_2 H	80	3	88	H Me_2 Si-Si Br Me_2 H Me_2 Si-Si Cl Me_2 Me_2 Br Si-Si Br Me_2 Me_2 Cl Si-Si Br Me_2 Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	46 13 25 14 2	H CCl_3 HC Br Cl_2	78 22

* Proportions polyhalogénoalcane/disilane : 4/1

géno-1,2 disilanes, les réactions étant conduites en l'absence d'irradiation visible ou U.V.

Notons en particulier que le chloroforme se révèle plus intéressant que CCl_4 pour obtenir les hydrogéno-1 chloro-2 disilanes.

Quand le disilane de départ renferme des groupes phényles, sa réactivité, beaucoup plus grande, rend moins facile l'obtention du dérivé monohalogéné.

Dans les disilanes où le nombre de groupes phényles liés aux deux atomes de silicium est différent (tableau LXXII) on retrouve toujours que l'halogénation débute au niveau de l'atome de silicium le plus riche en substituants benzéniques.

β) Monohalogénoalcanes

Nous avons fait aussi quelques essais avec des monohalogénoalcanes. Les résultats consignés dans le tableau LXXIII, correspondent à des réactions un peu moins rapides que lorsqu'on opère avec irradiation comme cela peut se voir dans le cas des essais 1 et 2 qui ont été réalisés à la même température que les essais 1 et 10 du tableau LXIX ; au bout de la même durée, les rendements sont respectivement de 25 et 35% après simple chauffage, alors qu'ils atteignent respectivement 40 et 50% lorsqu'il y a en même temps irradiation.

Remarquons qu'avec des dérivés monohalogénés très réactifs tels que, par exemple, le monobromoacétate d'éthyle, l'halogénation conduit très rapidement au dihalogéno-1,2 disilane ; ainsi avec $BrCH_2COOEt$ pris en excès (5/1) et $HPr_2Si\text{-}SiPr_2H$ on obtient au bout d'une heure vers 100°C , le dibromo-1,2 disilane correspondant (exempt de monobromodisilane) avec un rendement de 85%.

c) - Halogénures d'acides (tableaux LXXIV et LXXV)

Les halogénures d'acides pris en excès (4/1) réagissent sur les dihalogéno-1,2 disilanes par simple chauffage. Ils conduisent aussi à un mélange de disilanes mono et dihalogénés.

TABLEAU LXXII

Action de polychloroalcanes, par chauffage, sur des dihydrogéno-1,2 disilanes dissymétriques

Essai N°	polychloroalcane ✱	dihydrogéno-1,2 disilane	température °C	durée chauffage h.	Produits obtenus				
					Rdt global %	disilanes chlorés		polyhalogénoalcanes formés	
						formule	% relatif CPV	formule	% relatif CPV
1	CCl_4	$HMe_2Si-SiPhMeH$	80	6,5	65	$HMe_2Si-SiClPhMe$ $Me_2ClSi-SiPhMeH$ $Me_2ClSi-SiClPh_2$	40 0 60	$HCCl_3$ CH_2Cl_2	100 -
2	CCl_4	$HMe_2Si-SiPh_2H$	80	6	75	$HMe_2Si-SiClPh_2$ $Me_2ClSi-SiPh_2H$ $Me_2ClSi-SiClPh_2$	25 0 75	$HCCl_3$ CH_2Cl_2	100 -
3	CCl_4	$HMePhSi-SiPh_2H$	80	2	75	$HMePhSi-SiClPh_2$ $MePhClSi-SiPh_2H$ $MePhClSi-SiPh_2H$	20 0 80	$HCCl_3$ CH_2Cl_2	100 -
4	$HCCl_3$	$HMePhSi-SiPh_2H$	70	8	82	$HMePhSi-SiClPh_2$ $MePhClSi-SiPh_2H$ $MePhClSi-SiClPh_2$	60 0 40	CH_2Cl_2 MeCl	100 -

✱ Proportions polychloroalcane/disilane : 4/1

TABLEAU LXXIII

Action de monohalogénoalcanes , par chauffage, sur des dihydrogéno-1,2 disilanes

Essai N°	monohalogéno-1,2 disilane ✱	dihydrogéno-1,2 disilane	température	durée chauffage h.	disilanes halogénés		
					Rdt global %	formule	% relatif CPV
1	EtBr	$HMe_2Si-SiMe_2H$	40	30	25	$HMe_2Si-SiBrMe_2$	80
						$Me_2BrSi-SiBrMe_2$	20
2	i-PrCl	$HPr_2Si-SiPr_2H$	40	20	35	$HPr_2Si-SiClPr_2$	85
						$Pr_2ClSi-SiClPr_2$	15
3		$HMe_2Si-SiMe_2H$	80	30	50	$HMe_2Si-SiClMe_2$	78
						$Me_2ClSi-SiClMe_2$	22
4		$HPr_2Si-SiPr_2H$	120	15	60	$HPr_2Si-SiClPr_2$	65
						$Pr_2ClSi-SiClPr_2$	35
5		$HPh_2Si-SiPh_2H$	120	5	50	$HPh_2Si-SiClPh_2$	10
						$Ph_2ClSi-SiClPh_2$	90

✱ Proportions monohalogénoalcane/disilane : 4/1

T A B L E A U LXXIV

Action d'halogénures d'acides, par chauffage, sur des dihydrogéno-1,2 disilanes symétriques

N° essai	halogénure d'acide *	dihydrogéno-1, 2 disilane	température °C	durée h.	Produits obtenus			
					disilanes halogénés			aldéhyde
					Rdt global	formule	% CPV	
1	Me CO Cl	H Me_2 Si-Si Me_2 H	35	15	25	H Me_2 Si-Si Cl Me_2 Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	75 25	Me CHO
2	Me CO Br	H Me_2 Si-Si Me_2 H	35	12	28	H Me_2 Si-Si Br Me_2 Me_2 Br Si-Si Br Me_2	71 29	Me CHO
3	Ph CO Cl	H Me_2 Si-Si Me_2 H	80	10	56	H Me_2 Si-Si Cl Me_2 Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	72 28	Ph CHO
4	n-Pr CO Cl	H Et_2 Si-Si Et_2 H	80	14	38	H Et_2 Si-Si Cl Et_2 Et_2 Cl Si-Si Cl Et_2	70 30	n-Pr CHO
5	Ph CO Cl	H Et_2 Si-Si Et_2 H	120	14	58	H Et_2 Si-Si Cl Et_2 Et_2 Cl Si-Si Cl Et_2	67 33	Ph CHO
6	n-Pr CO Cl	H Pr_2 Si-Si Pr_2 H	80	10	35	H Pr_2 Si-Si Cl Pr_2 Pr_2 Cl Si-Si Cl Pr_2	72 28	n-Pr CHO
7	Ph CO Cl	H Pr_2 Si-Si Pr_2 H	120	10	60	H Pr_2 Si-Si Cl Pr_2 Pr_2 Cl Si-Si Cl Pr_2	75 25	Ph CHO
8	n-Pr CO Cl	H Ph_2 Si-Si Ph_2 H	80	5	77	H Ph_2 Si-Si Cl Ph_2 Ph_2 Cl Si-Si Cl Ph_2	5 95	n-Pr CHO
9	Ph CO Cl	H Ph_2 Si-Si Ph_2 H	120	2	88	H Ph_2 Si-Si Cl Ph_2 Ph_2 Cl Si-Si Cl Ph_2	5 95	Ph CHO

* Proportions halogénure d'acide/disilane : 4/1

T A B L E A U LXXV

Action de chlorures d'acides, par chauffage, sur des dihydrogéno-1,2 disilanes dissymétriques

N° essai	chlorure d'acide ✱	dihydrogéno-1,2 disilane	température	durée de chauffage. h.	Produits obtenus				
						Disilanes chlorés		aldéhyde	
					Rdt. global %	Formule	CPV %	Rdt %	Formule
1	PhCOCl	H Me_2Si-SiMePh H	80	5	58	H Me_2Si-SiClMe Ph Me_2 ClSi-SiMePh H Me_2 ClSi-SiClMe Ph	70 0 30	56	PhCHO
2	PhCOCl	H Me_2Si-SiPh$_2$ H	80	5	57	H Me_2Si-SiCl Ph$_2$ Me_2 ClSi-SiPh$_2$ H Me_2 ClSi-SiCl Ph$_2$	70 0 30	54	PhCHO
3	PhCOCl	H MePhSi-SiPh$_2$ H	80	5	56	H MePhSi-SiCl Ph$_2$ Me PhClSi-SiPh$_2$ H Me PhClSi-SiCl Ph$_2$	65 0 35	55	PhCHO
4	n-PrCOCl	H MePhSi-SiPh$_2$ H	80	2	52	H MePhSi-SiCl Ph$_2$ Me PhClSi-SiPh$_2$ H Me PhClSi-SiCl Ph$_2$	61 0 39	53	n-PrCHO

✱ Proportion chlorure d'acide/disilane : 4/1

Lorsqu'aucun groupe phényle ne substitue les atomes de silicium, les réactions se révèlent particulièrement lentes et le mélange de dérivés halogénés formés contient un plus fort pourcentage de monohalogénodisilane que lorsqu'on opère avec irradiation (tableau LXX page 229); toutefois, les chlorures d'acides ne se révèlent pas pour autant des agents intéressants pour la synthèse de ces monohalogénodisilanes, les rendements globaux étant peu élevés au bout de temps assez longs.

3 - Réactions photochimiques à 15°

Etant donné, d'après ce que nous avons vu, que l'halogénation des dihydrogéno-1,2 disilanes par les halogénures organiques peut intervenir sous la seule influence du chauffage des réactifs, nous avons cherché à quelle température on pouvait réaliser la catalyse photochimique pour que celle-ci ne soit pas perturbée de façon sensible par l'autre mode d'halogénation.

Nous avons constaté qu'à 15°, les dihydrogénodisilanes ne réagissent pas, ou pratiquement pas, avec les dérivés halogénés utilisés, après un temps de contact très supérieur à celui de la réaction initiée par catalyse photochimique (mélanges témoins employés : CCl_4 + $HPr_2Si\text{-}SiPr_2H$ et CCl_4 + $HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$) .

Ayant ainsi défini les conditions thermiques dans lesquelles nous pouvions opérer, nous avons réalisé une étude cinétique en suivant par C.P.V. l'évolution de la réaction de $HPr_2Si\text{-}SiPr_2H$ avec CCl_4 pris en excès (4/1) à 15° ce qui a permis de préciser quelles étaient les meilleures conditions d'obtention du monochlorodisilane $HPr_2Si\text{-}SiClPr_2$.

La figure 9 montre que le pourcentage en monochlorodisilane passe par un maximum de 62% après 3 heures d'irradiation. Mais, au bout de ce laps de temps, il reste environ 5% de dihydrogéno-1,2 disilane n'ayant pas réagi. Aussi avons-nous jugé préférable de poursuivre la réaction une heure de plus, jusqu'à disparition du disilane de départ, ce qui rend plus facile l'isolation de l'hydrogéno-1 chloro-2 disilane formé.

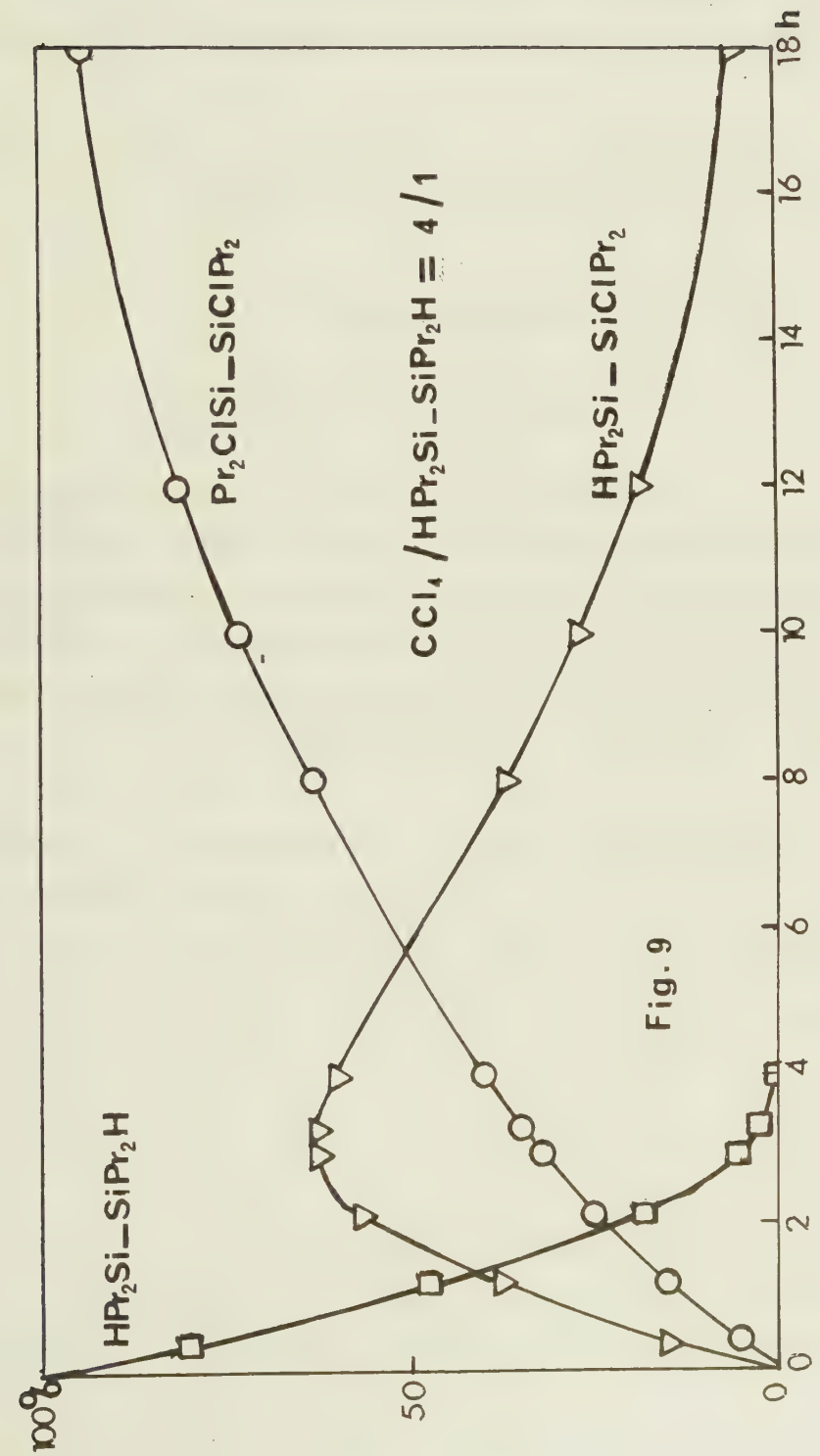


Fig. 9

Cinétique d'halogénation de $HPr_2Si-SiPr_2H$ par CCl_4

irradiations à 15°

On obtient alors, après distillation du CCl_4 excédentaire et du $CHCl_3$ engendré, un mélange (Rdt. : 90%) de $HPr_2Si\text{-}SiClPr_2$ (60%) et de $Pr_2ClSi\text{-}SiClPr_2$ (40%) à partir duquel on peut isoler, par rectification, les deux dérivés halogénés formés (comme pour toutes les autres réactions d'halogénation envisagées dans ce chapitre, nous avons affaire à des réactions qui n'entraînent ni la formation de produits de scission ni de celle de produits lourds (*)).

De façon générale, en ce qui concerne les disilanes, deux cas sont à envisager suivant la structure de ces composés.

a) - Disilanes symétriques

α) Cas général (tableau LXXVII)

Comme dans le cas CCl_4 + tétrapropyldisilane (4/1), on obtient, dans les autres expériences, un mélange (Rdts. de 80% à 92%) de mono et dihalogénodisilanes, quel que soit le polyhalogénoalcane employé. Avec les tétraalkyldisilanes, le dérivé de monohalogénation est plus ou moins prépondérant, tandis que l'on observe un résultat inverse (essai 3) avec le tétraphényldisilane (70% de $Ph_2ClSi\text{-}SiClPh_2$) malgré un temps assez court d'irradiation.

Par ailleurs, avec $BrCCl_3$ on trouve que Br réagit plus facilement que Cl (essais 11 et 12) encore que cette différence de réactivité soit moins nette ici, en catalyse photochimique, que lors de l'halogénation par simple chauffage ; à titre indicatif, on trouve en fin de réaction pour le rapport $HCCl_3/HCBrCl_2$: 55/45 (hν) et 78/22 (t° - tableau LXXI) .

(*) *Notons qu'au cours d'une expérience effectuée avec CCl_4, nous avons pu obtenir quelques cristaux d'hexachloroéthane. De plus, il faut aussi souligner que cette réaction n'a pas lieu en présence de galvinoxyle.*

T A B L E A U LXXVII

Action de polyhalogénoalcanes, par irradiation, sur des dihydrogéno-1,2 disilanes symétriques (température 15°)

N° essai	polyhalogénoalcanes *	dihydrogéno-1,2 disilanes	durée	Produits obtenus				
				Rdt global	halogéno disilanes		polyhalogénoalcanes	
					formule	% CPV	formule	% CPV
1	CCl_4	$HMe_2Si-SiMe_2H$	4	92	$HMe_2Si-SiClMe_2$	55	$HCCl_3$	98
					$Me_2ClSi-SiClMe_2$	45	CH_2Cl_2	2
2	CCl_4	$HPr_2Si-SiPr_2H$	4	90	$HPr_2Si-SiClPr_2$	60	$HCCl_3$	96
					$Pr_2ClSi-SiClPr_2$	40	CH_2Cl_2	4
3	CCl_4	$HPh_2Si-SiPh_2H$	25	98	$HPh_2Si-SiClPh_2$	30	$HCCl_3$	100
					$Ph_2ClSi-SiClPh_2$	70	CH_2Cl_2	traces
4	$CH_2Cl-CHCl_2$	$HMe_2Si-SiMe_2H$	12	96	$HMe_2Si-SiClMe_2$	80	$Me-CH_2Cl$	100
					$Me_2ClSi-SiClMe_2$	20		
5	$CH_2Cl-CHCl_2$	$HMe_2Si-SiMe_2H$	10	85	$HMe_2Si-SiClMe_2$	70	CH_2Cl-CH_2Cl	100
					$Me_2ClSi-SiClMe_2$	30	$MeCHCl_2$	-
6	$CH_2Cl-CHCl_2$	$HPr_2Si-SiMe_2H$	10	80	$HPr_2Si-SiClPr_2$	65	CH_2Cl-CH_2Cl	100
					$Pr_2ClSi-SiClPr_2$	35	$MeCHCl_2$	traces
7	$CH_2Cl-CCl_3$	$HMe_2Si-SiMe_2H$	7	80	$HMe_2Si-SiClMe$	55	$CH_2Cl-CHCl_2$	100
					$Me_2ClSi-SiClMe_2$	45	$Me-CCl_3$	-
8	$CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$	$HMe_2Si-SiMe_2H$	7	82	$HMe_2Si-SiClMe_2$	55	$(CH_2Cl)_2CH_2$	70
					$Me_2ClSi-SiClMe_2$	45	$Me-CHCl-CH_2Cl$	30
9	$CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$	$HPr_2Si-SiPr_2H$	7	83	$HPr_2Si-SiClPr_2$	59	$(CH_2Cl)_2CH_2$	70
					$Pr_2ClSi-SiClPr_2$	41	$Me-CHCl-CH_2Cl$	30
10	$CHCl_2-CCl_3$	$HMe_2Si-SiMe_2H$	6	87	$HMe_2Si-SiClMe_2$	53	$CHCl_2-CHCl_2$	95
					$Me_2ClSi-SiClMe_2$	47	$CH_2Cl-CCl_3$	5
11	$BrCCl_3$	$HMe_2Si-SiMe_2H$	2	83	$HMe_2Si-Si\,Br\,Me_2$	35		
					$H\,Me_2Si-SiClMe_2$	28		
					$Me_2BrSi-SiBrMe_2$	10	$HCCl_3$	55
					$Me_2BrSi-SiClMe_2$	20	$HCBrCl_2$	45
					$Me_2ClSi-SiClMe_2$	7		
12	$BrCCl_3$	$HPr_2Si-SiPr_2H$	2	80	$HPr_2Si-SiBrPr_2$	33		
					$HPr_2Si-SiClPr_2$	28		
					$Pr_2BrSi-SiBrPr_2$	11	$HCCl_3$	55
					$Pr_2ClSi-SiBrPr_2$	20	$HCBrCl_2$	45
					$Pr_2ClSi-SiClPr_2$	8		

* Proportions dérivé halogéné/disilane : 4/1

De façon générale, la réaction s'arrête toujours, comme d'habitude, au stade de la monosubstitution d'un atome d'halogène du polyhalogénoalcane par un atome d'hydrogène.

β) Cas du chloroforme (tableau LXXVIII)

Avec ce réactif (excès 3/1) l'halogénation conduit avec facilité à peu près exclusivement au monochlorodisilane que l'on peut obtenir avec de très bons rendements.

Cette méthode se révèle donc très avantageuse pour obtenir très commodément des hydrogéno-1 chloro-2 disilanes.

b) - Disilanes dissymétriques (tableaux LXXIX etLXXX)

Les dihydrogéno-1,2 disilanes considérés renferment tous au moins un groupe phényle. Quel que soit le polyhalogénoalcane utilisé, en choisissant correctement le temps d'irradiation, nous avons pu, dans tous les cas, aboutir de façon quasi exclusive aux dérivés de monohalogénation avec de bons rendements par rapport au dihydrogéno-1,2 disilane de départ.

Notons toutefois qu'avec le chloroforme (tableau LXXX), les durées d'irradiation se comptant en heures, il est plus facile de suivre l'évolution de la réaction que dans le cas des autres polyhalogénoalcanes du tableau LXXIX où les durées d'irradiation ne dépassent pas 45 minutes (temps de disparition du dihydrogénodisilane de départ.)

c) - Corrélation des constantes de vitesses relatives aux paramètres σ de HAMMETT

α) Résultats

De façon à pouvoir obtenir des informations sur certains caractères des réactions de monohalogénation, par voie photochimique, des dihydrogéno-1,2 disilanes, nous avons essayé de relier des

T A B L E A U LXXVIII

Action du chloroforme, par irradiation , sur des dihydrogéno-1,2 disilanes symétriques (température 15°)
Préparation d'hydrogéno-1 chloro-2 disilanes.

N° essai	dihydrogéno-1,2 disilane *	Durée irradiation h.	Disilanes formés **		
			Rdt. global%	formule	% CPV
1	H Me_2 Si-Si Me_2 H	7	70	H Me_2 Si-Si Cl Me_2 Me_2 Cl Si-Si Cl Me_2	98 2
2	H Pr_2 Si-Si Pr_2 H	7	72	H Pr_2 Si-Si Cl Pr_2 Pr_2 Cl Si-Si Cl Pr_2	98 2
3	H Ph_2 Si-Si Ph_2 H	5	81	H Ph_2 Si-Si Cl Ph_2 Ph_2 Cl Si-Si Cl Ph_2	97 3
4	H(p-MeO $C_6H_4)_2$ Si-Si (p-MeO $C_6H_4)_2$H	5	85	H (p-MeO $C_6H_4)_2$ Si-Si Cl (p-MeO $C_6H_4)_2$ (p-MeO $C_6H_4)_2$ Cl Si-Si Cl (p-MeO $C_6H_4)_2$	93 7
5	H (p-Me $C_6H_4)_2$ Si-Si (p-Me $C_6H_4)_2$ H	5	85	H (p-Me $C_6H_4)_2$ Si-Si Cl (p-Me $C_6H_4)_2$ (p-Me C_6H_4) Cl Si-Si Cl (p-Me $C_6H_4)_2$	96 4
6	H (m-Me $C_6H_4)_2$ Si-Si (m-Me $C_6H_4)_2$H	5	83	H (m-Me $C_6H_4)_2$ Si-Si Cl (m Me $C_6H_4)_2$ (m-Me $C_6H_4)_2$ Cl Si-Si Cl (m-Me $C_6H_4)_2$	96 4
7	H (p-F $C_6H_4)_2$ Si-Si (p-F $C_6H_4)_2$ H	5	80	H (p-F $C_6H_4)_2$ Si-Si Cl(p-F $C_6H_4)_2$ (p-F $C_6H_4)_2$ Cl Si-Si Cl (p-F $C_6H_4)_2$	95 5
8	H (m-MeO $C_6H_4)_2$ Si-Si (m-MeO $C_6H_4)_2$H	5	78	H (m-MeO $C_6H_4)_2$ Si-Si Cl (m-MeO $C_6H_4)_2$ (m-MeO C_6H_4) Cl Si-Si Cl (m-MeO $C_6H_4)_2$	95 5
9	H(p-Cl $C_6H_4)_2$ Si-Si (p-Cl $C_6H_4)_2$ H	5	81	H (p-Cl $C_6H_4)_2$ Si-Si Cl (p-Cl $C_6H_4)_2$ (p-Cl C_6H_4) Cl Si-Si Cl (p-Cl $C_6H_4)_2$	97 3
10	H (p-Br $C_6H_4)_2$ Si-Si (p-Br $C_6H_4)_2$ H	5	75	H (p-Br $C_6H_4)_2$ Si-Si Cl (p-Br $C_6H_4)_2$ (p-Br $C_6H_4)_2$ Cl Si-Si Cl (p-Br $C_6H_4)_2$	98 2
11	H (m-Cl $C_6H_4)_2$ Si-Si (m-Cl $C_6H_4)_2$ H	5	75	H (m-Cl $C_6H_4)_2$ Si-Si Cl(m-Cl $C_6H_4)_2$ (m-Cl $C_6H_4)_2$ Cl Si-Si Cl (m-Cl $C_6H_4)_2$	98 2

* Proportions chloroforme/disilane : 3/1

** Réactions suivies par CPV.

T A B L E A U LXXIX

Action de polyhalogénoalcanes, par irradiation, sur des dihydrogéno-1,2 disilanes dissymétriques

(température 15°)

N° essai	polyhalogénoalcane	dihydrogéno-1,2 disilane ✱	durée irradiation mn.	Produits obtenus ✱✱				
				Rdt. global	Halogéno-disilanes		Polyhalogéno-alcanes	
					formule	% CPV	formule	%
1	CCl_4	H Me_2 Si-Si Ph Me H	45	88	H Me_2 Si-Si Cl Ph Me	100	H CCl_3	100
					Me_2 Cl Si-Si Ph Me H	-	H_2 CCl_2	-
					Me_2 Cl Si-Si Cl Ph Me	-		
2	CCl_4	H Me_2 Si-Si Ph_2 H	30	85	H Me_2 Si-Si Cl Ph_2	100	H CCl_3	100
					Me_2 Cl Si-Si Ph_2 H	-	H_2 CCl_2	-
					Me_2 Cl Si-Si Cl Ph_2	-		
2	CH_2 Cl-CCl_3	H Me_2 Si-Si Ph_2 H	30	85	H Me_2 Si-Si Cl Ph_2	100	CH_2 Cl-CH Cl_2	100
					Me_2 Cl Si-Si Ph_2 H	-	Me-CCl_3	-
					Me_2 Cl Si-Si Cl Ph_2	-		
3	CH Cl_2-CCl_3	H Me Ph Si-Si Ph_2 H	20	84	H Me Ph Si-Si Cl Ph_2	93	CH Cl_2-CH Cl_2	94
					Me Ph Cl Si-Si Ph_2 H	5	CH_2 Cl-CCl_3	6
					Me Ph Cl Si-Si Cl Ph_2	2		
4	Br CCl_3	H Me_2 Si-Si Ph Me H	40	85	H Me_2 Si-Si Br Ph Me	57	H CCl_3	60
					H Me_2 Si-Si Cl Ph Me	40	H C Br Cl_2	40
					Me_2 Br Si-Si Ph Me H	-		
					Me_2 Cl Si-Si Ph Me H	2		
					Me_2 Br Si-Si Br Ph Me	1		
					Me_2 Cl Si-Si Br Ph Me	-		
					Me_2 Br Si-Si Cl Ph Me	-		
					Me_2 Cl Si-Si Cl Ph Me	-		

✱ Proportions dérivé halogéné /disilane : 3/1

✱✱ Réactions suivies par CPV

TABLEAU LXXX

Action du chloroforme par irradiation
sur des dihydrogéno-1,2 disilanes dissymétriques (température 15°)

Préparation d'hydrogéno-1 chloro-2 disilanes

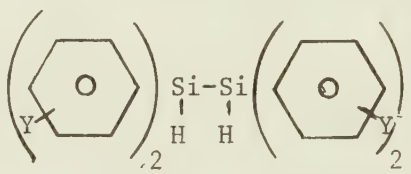
Essai N°	dihydrogéno-1,2 disilane ✱	durée d'irradiation h.	Produits obtenus				
			Rdt global %	disilanes chlorés ✱✱		Polyhalogénoalcanes	
				formule	%	formule	%
1	$HMe_2Si-SiPhMeH$	5	88	$HMe_2Si-SiClPhMe$ $Me_2ClSi-SiPhMeH$ $Me_2ClSi-SiClPhMe$	100 - -	CH_2Cl_2 MeCl	100 -
2	$HMe_2Si-SiPh_2H$	5	85	$HMe_2Si-SiClPh_2$ $Me_2ClSi-SiPh_2H$ $Me_2ClSi-SiClPh_2$	100 -	CH_2Cl_2 MeCl	100 -
3	$HMePhSi-SiPh_2H$	4,5	92	$HMePhSi-SiClPh_2$ $MePhClSi-SiPh_2H$ $MePhClSi-SiClPh_2$	100 - -	CH_2Cl_2 MeCl	100 -

✱ Proportions chloroforme/disilane : 3/1

✱✱ Réactions suivies par CPV

caractéristiques cinétiques de ces réactions aux constantes σ de HAMMETT.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé les tétraaryldisilanes que nous avions étudiés en I.R et R.M.N.



En présence de chloroforme, ils donnent en quelques heures, avec des rendements élevés et de façon quasi exclusive, les monochlorodisilanes correspondants qui ne sont accompagnés que par des quantités très faibles des dichlorodisilanes (après un temps d'irradiation de 5 heures, le pourcentage relatif de dichlorodisilane par rapport au monochlorodisilane ne dépasse pas, en général, 5%). Au cours de ces réactions, bien que le chloroforme soit réduit en un autre dérivé polychloré, CH_2Cl_2, nous avons vu que seul le chloroforme pris en large excès assure l'halogénation.

Pour repérer l'influence des substituants Y du noyau benzénique, nous avons réalisé des cinétiques de compétition en prenant comme référence le tétraphényl-1,1,2,2 disilane, $HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$.

Les conditions expérimentales ont été les mêmes dans toutes les opérations : irradiation à 15°, dans le réacteur habituel, d'un mélange chloroforme, dihydrogénodisilanes dans les proportions :

$$CHCl_3/HAr_2Si\text{-}SiAr_2H \;/\; HPh_2Si\text{-}SiPh_2H \;:\; 3/0{,}5/0{,}5$$

Comme Y. NAGAI et al.(238) l'avaient fait lors de l'étude cinétique de l'halogénation par CCl_4 d'hydrogénomonosilanes, nous avons vérifié que n'intervenait pas, dans notre cas non plus, d'échange d'hydrogène entre les deux dihydrogénodisilanes utilisés dans les réactions compétitives ; en effet, après irradiation pendant 10 heures d'un mélange constitué, en quantités équimoléculaires, de $DPh_2Si\text{-}SiPh_2D$ et $H(p\text{-}MeC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}MeC_6H_4)_2H$, on retrouve les deux disilanes inchangés : ainsi, après les avoir séparés par C.P.V préparative, on note, par exemple, que la fraction $DPh_2Si\text{-}SiPh_2D$ ne présente pas en I.R de bande d'absorption dans la

région de la fréquence de vibration ν(Si-H) ; or nous pouvons déceler environ 1 à 2% d'hydrogénodisilane dans son homologue deutérié.

De même, nous avons vérifié que n'intervient pas, au cours de l'irradiation, d'échange SiCl, SiH : après irradiation, durant 10 heures, d'un mélange de $H(p\text{-}MeC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}MeC_6H_4)_2H$ et de $HPh_2Si\text{-}SiPh_2Cl$ sans halogénoalcane antagoniste, nous retrouvons les produits de départ inchangés.

Dans les réactions compétitives étudiées, les constantes de vitesses relatives sont calculées en utilisant l'équation de C.K.INGOLD-F.R. SHAW (239) :

$$\frac{k}{ko} = \frac{\log \left[SiH \right]_i / \left[SiH \right]_f}{\log \left[Si'H \right]_i / \left[Si'H \right]_f} \qquad (1)$$

dans laquelle $\left[SiH \right]_i$ et $\left[Si'H \right]_i$ représentent respectivement les concentrations initiales du tétraaryldisilane étudié et du tétraphényldisilane de référence alors que $\left[SiH \right]_f$ et $\left[Si'H \right]_f$ représentent leurs concentrations finales.

Nous avons vérifié que nous pouvions bien appliquer l'équation (1) en déterminant à différentes concentrations les réactivités relatives du tétraphényldisilane $HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$ et d'un tétraaryldisilane $H(p\text{-}ClC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}ClC_6H_4)_2H$.

Comme le montrent les résultats rassemblés dans le tableau LXXXI, la valeur constante du rapport k/ko, aux erreurs d'expérience près, nous permet de conclure que l'équation d' INGOLD-SHAW peut être appliquée pour cette réaction.

Nous avons donc calculé la valeur du rapport k/ko pour différents aryldisilanes (tableau LXXXII) en arrêtant la réaction lorsque 75% environ des disilanes initiaux eurent réagi. Nous avons dosé les différents dihydrogénodisilanes en début et en fin de réaction par CPV.

Bien que le système $H(YC_6H_4)_2Si\text{-}Si(YC_6H_4)_2H$ soit complexe, nous avons constaté que les valeurs de log k/ko sont reliées linéairement aux constantes σ de HAMMETT du substituant Y des noyaux

T A B L E A U LXXXI

Réactions compétitives de $HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$ et $H(p\text{-}ClC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}ClC_6H_4)_2H$ avec CCl_4 à différentes concentrations.

$[HPh_2Si]_2$ m.mole	$[H(p\text{-}ClC_6H_4)_2Si]_2$ m.mole	rapports molaires	$\frac{k}{ko} = \frac{[H(p\text{-}ClC_6H_4)_2Si]_2}{[HPh_2Si]_2}$
1,16	2,10	0,55	0,82
1,10	1,50	0,73	0,79
1,98	2,05	0,96	0,77
2,09	1,12	1,87	0,80

benzéniques. La méthode des moindres carrés nous a permis d'établir l'équation de la droite de corrélation :

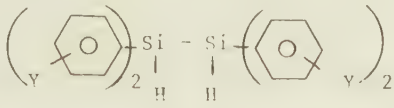
$$\log k/ko = -0,430\ \sigma - 0,0055$$

Cette régression possède un coefficient de corrélation hautement significatif : $r = 0,993$

Nous avons déterminé l'écart à la régression $t\sigma_r = 0,028$ par la méthode du calcul de la variance puisque nous avions fait deux mesures pour chaque composé. Cette valeur nous a permis de tracer les deux droites parallèles à la droite de régression et situées de part et d'autre de celle-ci à une distance correspondant à $t\sigma_r$ de 0,028 (fig.10) .

T A B L E A U LXXXII

Influence des substituants Y sur les cinétiques d'halogénation de disilanes du type



N° essai	Y	k/ko	log k/ko	σ	σ
1	p-MeO	1,3055	0,1158	-0,268	-0,778
2		1,3165	0,1194		
3	p-Me	1,1815	0,0725	-0,170	-0,311
4		1,2579	0,0996		
5	m-Me	1,10601	0,0254	-0,069	-0,066
6		1,1255	0,0512		
7	H	1	0	0,000	0,000
8	p-F	0,9517	-0,0215	0,062	-0,073
9		0,9004	-0,0456		
10	m-MeO	0,9322	-0,0305	0,115	0,047
11		0,9026	-0,0445		
12	p-Cl	0,8194	-0,0865	0,227	0,114
13		0,7889	-0,1020		
14	p-Br	0,8187	-0,0869	0,232	0,150
15		0,7736	-0,1115		
16	m-Cl	0,7357	-0,1333	0,373	0,393
17		0,7106	-0,1484		
18	$p-CF_3$	0,5970	-0,2230	0,54	0,612
19		0,5728	-0,2410		

Log k/ko = - 0,430 σ - 0,0055 ρ = - 0,215 r = 0,993
Log k/ko = - 0,266 σ^+ - 0,039 ρ = - 0,133 r = 0,960

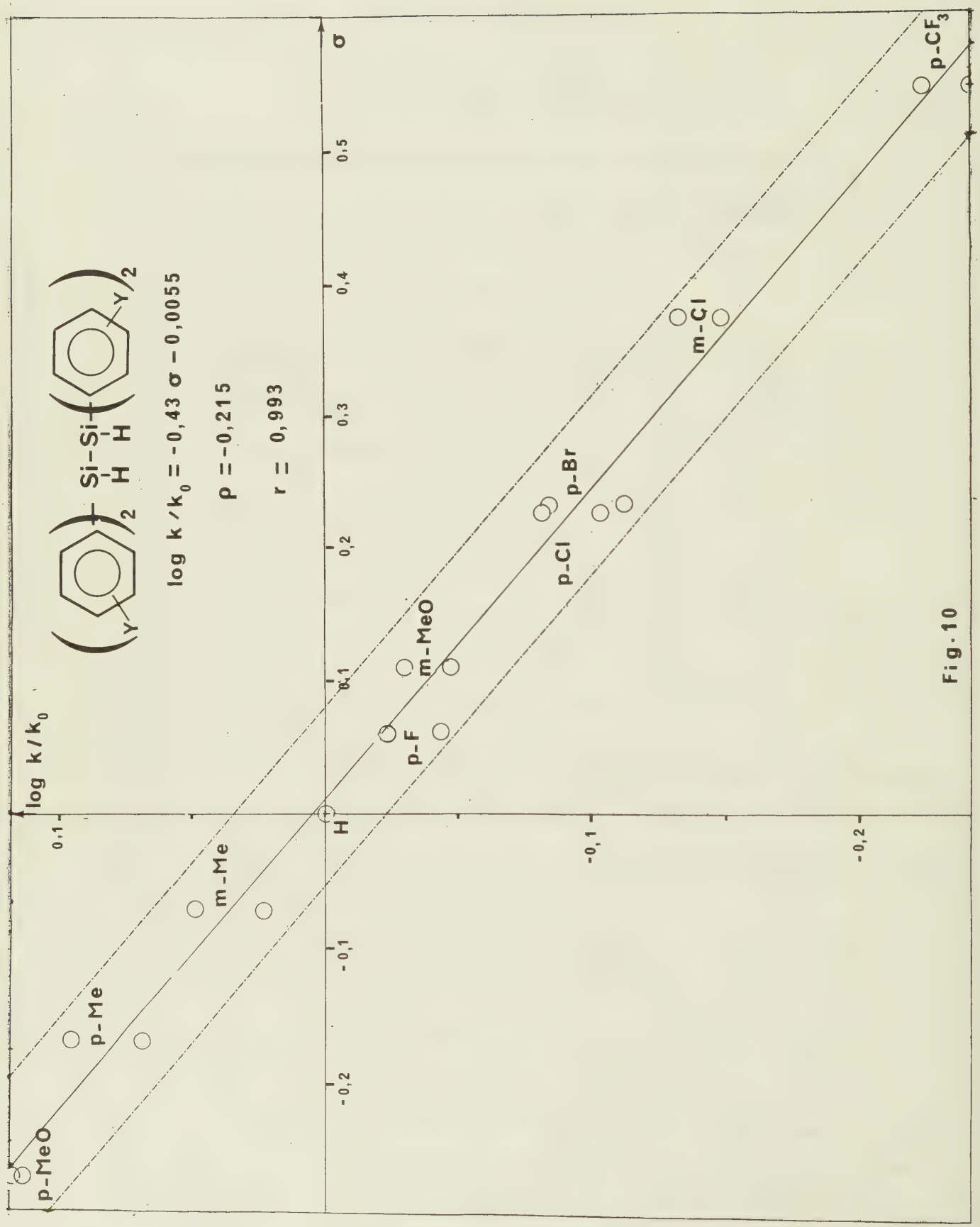

log k/k0
σ
log k/k0 = -0,43 σ - 0,0055
ρ = -0,215
r = 0,993
p-MeO
p-Me
m-Me
H
p-F
m-MeO
p-Cl
p-Br
m-Cl
p-CF3
0,1
-0,1
-0,2
0,2
0,3
0,4
0,5

Fig. 10

Comme nous pouvons le constater sur cette figure, il n'y a pas de point singulier hors des limites et il n'y a pas lieu de prendre pour σ des valeurs différentes de celles employées en chimie carbonée comme Von G. SCHOTT et al. (240),(241) le préconisent pour certaines réactions avec des hydrogénomonosilanes ; ils trouvent en effet, lors de solvolyses d'arylsilanes, que la corrélation est meilleure si l'on prend pour σ une valeur spéciale dans laquelle la participation de l'effet mésomère sera moindre qu'en chimie carbonée. Au lieu d'écrire :

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_M$$

où σ_I est la constante due à l'effet inductif et σ_M celle due à l'effet mésomère, Von G. SCHOTT et al. prennent la relation :

$$\sigma_{Si} = \sigma_I + 0,75\ \sigma_M$$

Cependant dans notre cas, cette relation ne se révèle pas utile. Il ne nous a pas d'ailleurs été possible de vérifier s'il y avait vraiment des anomalies dans les résultats de Von G. SCHOTT et al. (240) quand on prend les valeurs habituelles de σ ; en effet, dans la publication concernée, aucune précision n'est donnée sur les erreurs expérimentales commises.

Une corrélation similaire à celle que nous avons réalisée avec les paramètres σ peut être obtenue en utilisant les paramètres σ^+ de BROWN-OKAMOTO mais le coefficient de corrélation est un peu plus faible dans ce cas ($r = 0,960$).

La méthode des moindres carrés permet de calculer l'équation de la droite :

$$\log k/ko = -0,266\ \sigma^+ - 0,039$$

Par ailleurs, afin de comparer l'influence des substituants dans le cas d'hydrogénomonosilanes et dans celui des dihydrogéno-1,2 disilanes, nous avons déterminé la valeur du rapport k/ko pour quelques silanes du type $(YC_6H_4)_2SiHMe$. Ces rapports ont été établis pour la

réaction d'halogénation, sous irradiation, de ces composés par CCl_4 en prenant pour dérivé de référence $HMeSiPh_2$. Nous avons ainsi obtenu les résultats rassemblés dans le tableau LXXXIII .

A partir de ces valeurs, nous avons trouvé pour l'équation de la droite de corrélation :

$$\log k/ko = -0,74\ \sigma + 0,008 \qquad \text{(fig. 11)}$$

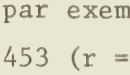
avec un coefficient de corrélation (r = 0,948) ici encore hautement significatif, mais légèrement inférieur cette fois à celui trouvé en remplaçant σ par σ^+ (r = 0,963) .

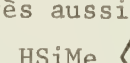
Par ailleurs, notons que nous avons observé un effet isotopique lors de l'action de CCl_4 sur un mélange de $HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$ et de $DPh_2Si\text{-}SiPh_2D$.

$$k_H/k_D\ (15°) = 1,9 \pm 0,16$$

L'effet théorique limite est de 3,9 (voir partie expérimentale p.307) .

β) Discussion

Des études cinétiques de réactions de chloration radicalaire d'arylhydrogénosilanes (H_3SiAr, $H_2SiMeAr$ et $HSiMe_2Ar$) par CCl_4 , en présence de peroxyde de benzoyle, avaient permis à Y. NAGAI et al. (238) de mettre en évidence que les valeurs de log k/ko (définies à partir de l'équation de C.K. INGOLD-F.R. SHAW) variaient linéairement en fonction des constantes σ de HAMMETT et que le paramètre ρ se révélait assez faible. Ainsi, par exemple, dans le cas de $HSiMe_2$  ils trouvaient pour ρ : -0,453 (r = 0,994) .

Dans tous les cas, ils constataient que la corrélation linéaire était à peu près aussi bonne quand on prenait les constantes σ^+ de BROWN-OKAMOTO (pour $HSiMe_2$  : r = 0,945 et ρ = -0,389)

La valeur assez faible du paramètre ρ et son signe négatif suggéraient à la fois que l'état de transition n'était pas fortement polaire, mais qu'il présentait cependant un certain caractère d'ion siliconium

T A B L E A U LXXXIII

Influence des substituants Y sur les cinétiques d'halogénation de silanes du type $(Y\text{-}C_6H_4)_2SiMeH$

N° essai	Y	k/ko	log k/ko	σ	σ^+
1	p-Me	1,5487	+0,1897	-0,170	-0,311
2	m-Me	1,1500	+0,0607	-0,069	-0,066
3	H	1	0	0,000	0,000
4	p-Cl	0,7586	-0,1198	0,227	0,114
5	p-Br	0,8202	-0,0865	0,232	0,150

$\log k/ko = -0,74\ \sigma + 0,008$ $\quad \rho = -0,37$ $\quad r = 0,948$

$\log k/ko = -0,70\ \sigma^+ + 0,001$ $\quad \rho = -0,35$ $\quad r = 0,963$

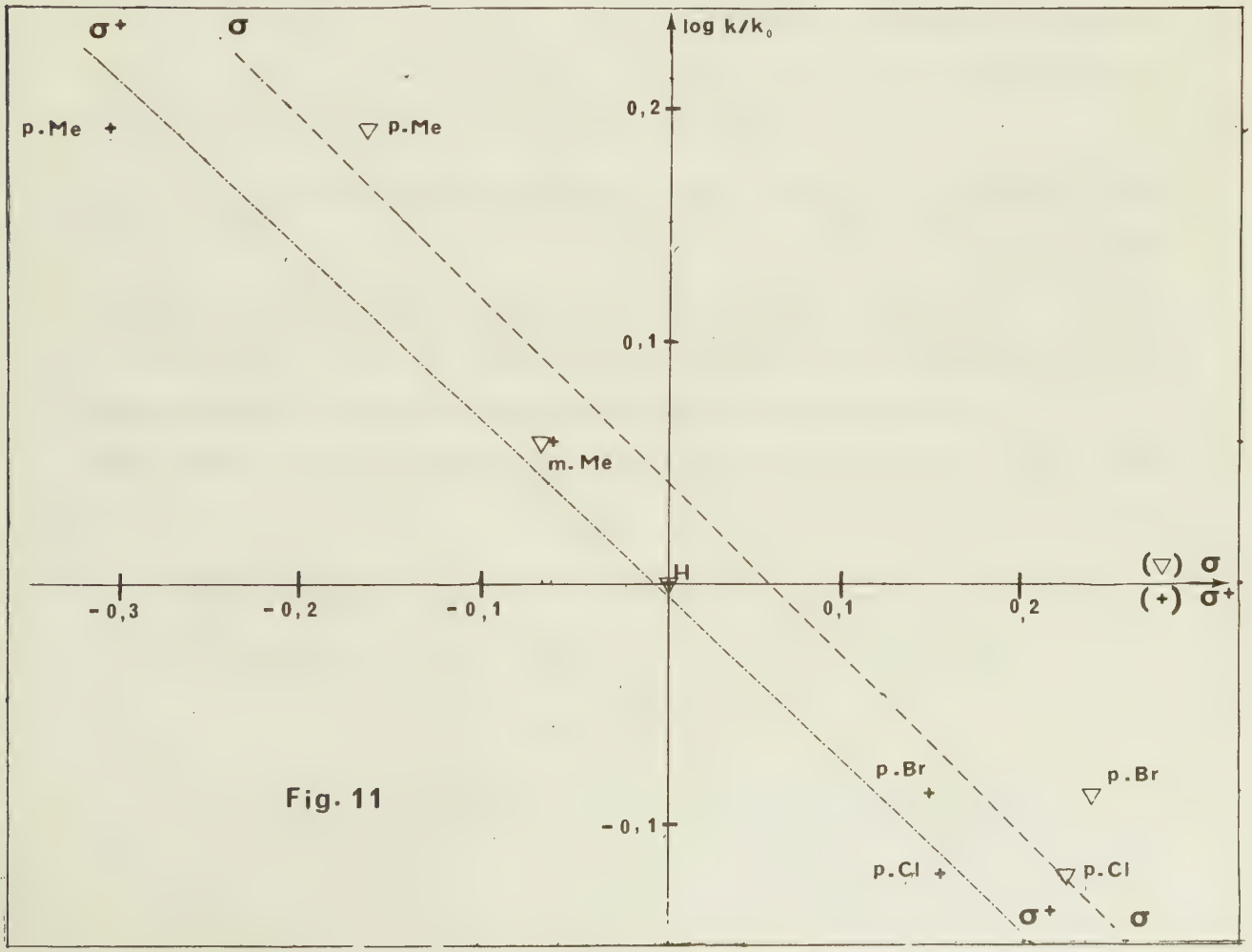


Fig. 11

ce qui conduisait Y. NAGAI et al. (238) à représenter le complexe intermédiaire par un hybride de résonance entre les formules suivantes :

$$\left[Si : H \cdot CCl_3\right] \qquad \left[Si^+ \cdot H^- : CCl_3\right] \qquad \left[Si\cdot \; H : CCl_3\right]$$

Dans les exemples que nous avons étudiés dans ce travail, les problèmes posés se révèlent plus complexes à analyser du fait de la nature même des structures des dérivés employés.

Dans le cas des monosilanes de la forme $HMeSiAr_2$, il intervient deux groupes aryles, or l'équation de la droite que nous avons obtenue est de la forme :

$$\log k/ko = -0,74\ \sigma + 0,008$$

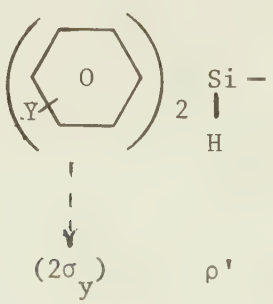
Les deux noyaux benzéniques étant substitués de la même façon par le même groupe Y, cela nous amène à prendre pour σ de la corrélation de HAMMETT la valeur :

$$\sigma = 2\sigma_y$$

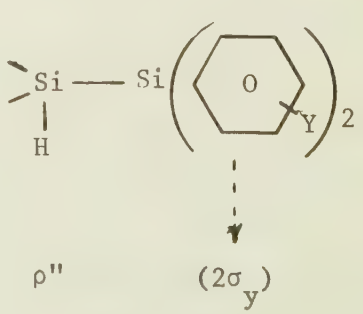
par analogie avec ce que l'on fait en série carbonée (213) (242) , ce qui conduit à : $\rho = -0,37$.

Nous retrouvons un paramètre ρ du même ordre de grandeur que ceux déterminés par Y. NAGAI et al. (238) en série monoarylée.

En ce qui concerne les tétraaryl-1,1,2,2 dihydrogénodisilanes, nous pouvons considérer que nous avons affaire à un système mixte du type suivant :



(I)



(II)

Dans chacun de ces systèmes (I) et (II), les deux noyaux benzéniques étant substitués de la même façon, le coefficient σ à retenir est égal à $2\sigma_y$ ce qui nous laisse attendre une relation de HAMMETT de la forme :

$$\log k/ko = (\rho' + \rho'') 2\sigma_y$$

Nous avons en effet trouvé expérimentalement une relation linéaire en σ_y.

$$\log k/ko = -0,430\ \sigma_y - 0,0055$$

ce qui donne donc pour $\rho = \rho' + \rho''$ la valeur : -0,215.

Dans l'état actuel de nos résultats, il n'est pas possible d'exprimer les valeurs de ρ' et ρ''. Nous aurons peut être la possibilité ultérieurement de les déduire de nouvelles études cinétiques relatives au système $Ar_2Si(H)-Si(H)Ph_2$.

Nous nous contentons donc pour l'instant de quelques remarques suggérées par la valeur globale du paramètre ρ .

Tout d'abord, la très faible valeur de ρ (négative) suggère que l'état de transition est peu polarisé, ce qui correspond (243) à un faible caractère de rupture de la liaison SiH, à un effet isotopique pas trop marqué (244), à un niveau énergétique de transition relativement bas (245) (246) et à une réaction d'halogénation particulièrement facile (247), en accord avec nos observations expérimentales.

Si nous comparons ce résultat à celui donné par les diarylsilanes $HMeSiAr_2$, nous remarquons que les facteurs de sélectivité ρ (243) sont respectivement de :

-0,370 pour $HMeSiAr_2$ (A)

-0,215 pour $HAr_2Si-SiAr_2H$ (B)

Le paramètre ρ supérieur pour les monosilanes (A)

correspond, dans l'état de transition, à un taux de rupture de la liaison SiH plus marqué pour (A) que pour (B) (243) donc à un caractère polaire plus fort (244) ce qui va de pair avec une meilleure corrélation au moyen de σ^+ dans le cas de monosilanes (A) (243) .

Enfin, dans les disilanes (B) l'état de transition serait plus stable que pour les monosilanes (A), ce qui pourrait être interprété par l'intervention (dans le cas des disilanes) d'une conjugaison du radical libre avec les orbitales "d" du silicium voisin ; ceci entraînerait une structure plus proche de la planéité dans le cas du disilane (B) que pour le monosilane (A), d'où une attaque plus facile par le radical $\cdot CCl_3$ (gênes stériques plus faibles) .

Ces conclusions vont dans le même sens que celles de C. EABORN et al. (248) qui ont montré que le radical $Me_3Si\text{-}\dot{S}iMe_2$ possédait une structure plus plane que le radical $Me_3Si\cdot$, cette modification de structure étant attribuée par ces auteurs à la conjugaison de l'électron non apparié avec l'orbitale "d" de l'atome de silicium adjacent.

Tout récemment, H. SAKURAI et M. MURAKAMI (249) ont étendu cette propriété du radical pentaméthyldisilyle à un autre radical disilyle pour expliquer la forte racémisation constatée lors de l'halogénation radicalaire du (-) méthyl-1 tétraphényl-1,2,2,2 disilane, $HMePhSi\text{-}SiPh_3$, par CCl_4 alors que dans les mêmes conditions le (+) α-naphtyl méthylphénylsilane, HMeSiPhα-Np conduit au dérivé chloré avec une très bonne rétention de configuration (250).

Remarquons que, dans le cas du disilane envisagé par H. SAKURAI et M. MURAKAMI ainsi que pour tous nos aryldisilanes, il semble possible de supposer que la conjugaison ne se limite pas aux orbitales "d" du silicium adjacent, mais s'étend également aux noyaux phényles susceptibles d'être conjugués directement avec le radical silyle.

La précédente remarque pourrait expliquer que nous ayons observé dans les dihydrogéno-1,2 disilanes étudiés l'attaque préférentielle du radical $\cdot CCl_3$ du côté de l'atome de silicium porteur du plus grand nombre de groupes phényles.

Notons que ce résultat paraîtrait surprenant si l'on se contentait (ce qui cinétiquement n'est pas correct) de considérer le seul état initial. En effet, le caractère électrophile du radical $\cdot CCl_3$

aurait pû, alors, laisser attendre une attaque de l'atome d'hydrogène de la liaison Si-H du côté où il présente la plus forte densité électronique ce qui correspondrait à une halogénation dans le sens inverse de celle que nous obtenons.

Il est bien évident que seul $\Delta G^{\neq}$ est responsable de l'évolution du système et l'orientation que nous trouvons expérimentalement correspond bien à l'état de transition et à la formation du radical le plus stabilisé par conjugaison.

C - CONCLUSION

L'étude de la réactivité des dihydrogéno-1,2 disilanes nous a permis de constater que l'on peut provoquer la rupture de la liaison Si-Si ou de la liaison Si-H selon le réactif antagoniste employé.

Ainsi avec les alcools, en présence de catalyseurs au nickel ou d'alcoolates alcalins, la liaison Si-Si s'est révélée particulièrement réactive et nous n'avons pu obtenir les dialcoxy-1,2 disilanes qu'en présence d'alcoolate alcalin et encore avec des rendements moyens.

Par contre, avec les dérivés halogénés, par irradiation ou par chauffage, nous avons pu provoquer la rupture sélective de l'une ou des deux liaisons Si-H , suivant le cas, sans scinder la liaison Si-Si.

Nous avons pu ainsi préparer les hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes et les dihalogéno-1,2 disilanes très purs avec d'excellents rendements.

CHAPITRE II

HYDROGENO-1 ALCOXY-2 ET DIALCOXY-1,2 DISILANES. DIOXA-1,4 DISILA-2,3 CYCLOALCANES.

I - HYDROGENO-1 ALCOXY-2 DISILANES >Si(H)-Si(OR)<

Ayant pu obtenir pratiquement purs, 95-98 %, les hydrogéno-1 chloro-2 disilanes par action du chloroforme sur des dihydrogéno-1,2 disilanes, nous avons essayé de préparer des hydrogéno-1 alcoxy-2 disilanes.

Par action d'un alcool sur des hydrogéno-1 chloro-2 disilanes, en présence de triéthylamine dans l'éther, nous avons obtenu les alcoxysilanes correspondants, avec un rendement de 40 % seulement.

Nous avons en effet constaté que dans cette réaction réalisée à 0°C, la liaison Si-Cl n'est pas la seule à réagir ; il intervient aussi des réactions portant sur la liaison Si-Si et sur la liaison Si-H : ainsi, à côté du disilane escompté, il se forme des produits légers, constitués d'alcoxysilanes et de produits lourds renfermant principalement du dialcoxy-1,2 disilane.

Les principaux résultats ainsi obtenus sont mentionnés dans le tableau LXXXIV.

Dans chaque cas, à partir du mélange, l'isolation à l'état pur du mono et du dialcoxydisilane est assurée par CPV préparative.

TABLEAU LXXXIV

Action d'alcools sur des hydrogéno-1 chloro-2 disilanes

Essai N°	Alcool	hydrogéno-1 chloro-2 disilane	Rdt* %	Produits siliciés obtenus	
				formule	CPV %
1	MeOH	$HMe_2Si-SiClMe_2$	41	$HMe_2Si-Si(OMe)Me_2$	50
				HMe_2SiOMe	15
				$Me_2Si(OMe)_2$	14
				$Me_2(MeO)Si-Si(OMe)Me_2$	21
2	EtOH	$HMe_2Si-SiClMe_2$	43	$HMe_2Si-Si(OEt)Me_2$	51
				HMe_2SiOEt	18
				$Me_2Si(OEt)_2$	14
				$Me_2(EtO)Si-Si(OEt)Me_2$	17
3	MeOH	$HPr_2Si-SiClPr_2$	36	$HPr_2Si-Si(OEt)Me_2$	51
				HPr_2SiOMe	18
				$Pr_2Si(OMe)_2$	17
				$Pr_2(MeO)Si-Si(OMe)Pr_2$	20
4	EtOH	$HPr_2Si-SiClPr_2$	37	$HPr_2Si-Si(OEt)Pr_2$	45
				HPr_2SiOEt	17
				$Pr_2Si(OEt)_2$	17
				$Pr_2(EtO)Si-Si(OEt)Pr_2$	21

* Rendement calculé par rapport à l'hydrogéno-1 chloro-2 disilane de départ

II - DIALCOXY-1,2 DISILANES

Nous avons vu dans le chapitre précédent des réactions des alcools sur les dihydrogéno-1,2 disilanes ; elles conduisaient difficilement aux composés dialcoxylés correspondants par suite d'une scission de la liaison Si-Si.

Remarquons aussi que la synthèse des dialcoxy-1,2 disilanes à partir des chlorosilanes du type $R_2Si(OR')Cl$, par les méthodes de duplication que nous avons vues, s'est révélée particulièrement difficile ; nous n'avons obtenu de disilane que dans un cas : avec $Me_2Si(OMe)Cl$ en présence de lithium dissous dans le HMPT , mais le rendement est peu élevé (environ 30 %).

Disposant désormais de dichloro-1,2 disilanes synthétisés par la méthode vue au chapitre précédent, nous les avons fait réagir dans l'éther à 0° sur des alcools, en présence d'une base tertiaire ; nous avons obtenu ainsi les dialcoxy-1,2 disilanes attendus avec les rendements de 75 % environ (tableau LXXXV).

Ces dérivés nous ont servi à réaliser différents tests pour mettre au point des réactions que nous avons réalisées ensuite avec des disilanes cycliques di ou tétraalcoxylés, comme nous le verrons dans la troisième partie.

TABLEAU LXXXV

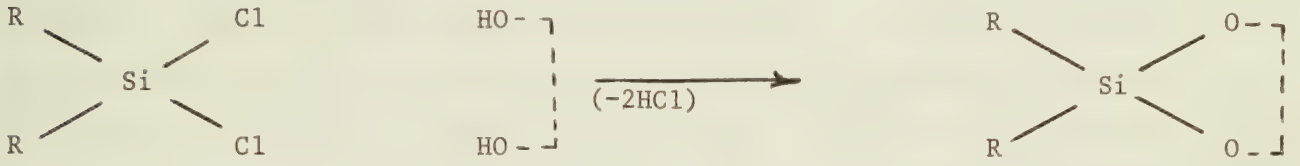
Préparation de dialcoxy-1,2 disilanes par action d'alcools sur des dichloro-1,2 disilanes

Essai N°	alcool	dichloro-1,2 disilane	Rdt %	dialcoxy-1,2 disilane
1	MeOH	$ClMe_2Si-SiMe_2Cl$	70	$Me_2(MeO)Si-Si(OMe)Me_2$
2	EtOH	$ClMe_2Si-SiMe_2Cl$	72	$Me_2(EtO)Si-Si(OEt)Me_2$
3	MeOH	$ClEt_2Si-SiEt_2Cl$	73	$Et_2(MeO)Si-Si(OMe)Et_2$
4	EtOH	$ClEt_2Si-SiEt_2Cl$	73	$Et_2(EtO)Si-Si(OEt)Et_2$
5	MeOH	$ClPr_2Si-SiPr_2Cl$	75	$Pr_2(MeO)Si-Si(OMe)Pr_2$
6	EtOH	$ClPr_2Si-SiPr_2Cl$	76	$Pr_2(EtO)Si-Si(OEt)Pr_2$
7	MeOH	$ClPh_2Si-SiPh_2Cl$	78	$Ph_2(MeO)Si-Si(OMe)Ph_2$
8	EtOH	$ClPh_2Si-SiPh_2Cl$	78	$Ph_2(EtO)Si-Si(OEt)Ph_2$

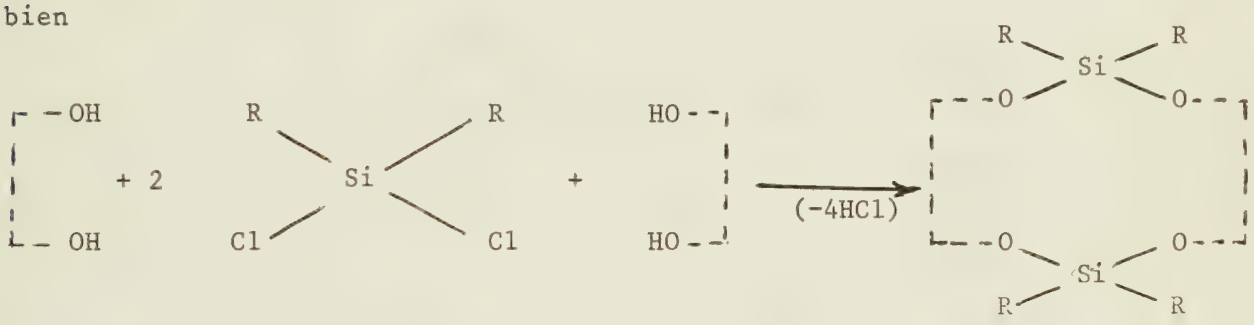
III - DIOXA-1,4 DISILA-2,3 CYCLOALCANES

L'action de dichlorosilanes, $>SiCl_2$, sur les diols a fait l'objet de diverses études (252) (253) (254).

Suivant la nature des réactifs mis en présence, on obtient, à côté de produits lourds, soit l'hétérocycle attendu, soit son dimère.



ou bien



Pour prévoir quelles seront les structures formées, des règles, basées essentiellement sur la considération d'effets stériques,ont été proposées, pour la première fois, par R. CALAS et P. NICOU (255) à propos des réactions de diols-α avec $HMeSiCl_2$ ou avec Me_2SiCl_2.

- " Lorsque le produit de condensation monomère est pentagonal, l'hétérocycle est certainement tendu ; il se forme alors le dimère de conformation gauche non tendu.

- Cependant, la formation du dimère peut être stériquement empêchée par interférence des substituants des carbones fonctionnels et de ceux du silicium ; le produit formé est alors l'hétérocycle monomère .

- Par ailleurs, si le produit de condensation monomère a une conformation gauche non tendue, ce qui est le cas des hétérocycles au moins hexagonaux, c'est lui qui se forme."

Ces règles ont été confirmées et complétées par J.C. POMMIER et al. (256) au cours d'une étude comparative en séries siliciée et stannique.

L'étude que nous allons mentionner, dans ce paragraphe, s'écarte sensiblement des précédentes, car, dans les dichloro-1,2 disilanes que nous employons ici, les deux atomes de chlore ne sont pas situés sur le même atome de silicium comme dans les dichlorosilanes étudiés jusqu'ici. Dans notre cas, l'hétérocycle monomère est au moins hexagonal (avec des diols α); dans la structure à six ou sept chaînons, les formes monomères présentant de faibles interactions stériques, on prévoit qu'elles devront se former de préférence aux dimères, ce que nous avons observé. Avec les diols α et β, nous avons obtenu, respectivement, les hétérocycles à six ou sept chaînons attendus.

Par contre, l'emploi de diols γ, comme le butanediol-1,4, ne donne pas l'hétérocycle monomère à huit chaînons mais nous conduit à un mélange de produits lourds que nous n'avons pas pu distiller.

Les résultats concernant la condensation des diols α et β sur les dichloro-1,2 disilanes sont mentionnés dans le tableau (LXXXVI).

Les réactions se révèlent faciles en opérant dans l'éther ou le benzène,comme solvant,en présence de triéthylamine,comme base. Les disila-2,3 dioxannes-1,4, et disila-2,3 dioxépannes-1,4 sont obtenus avec des rendements, en produit isolé, de l'ordre de 70 %.

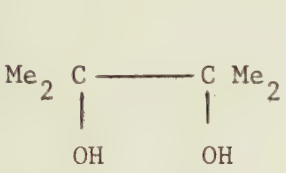
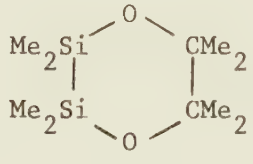
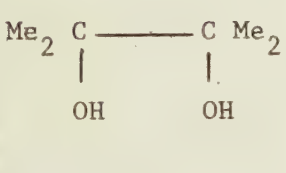
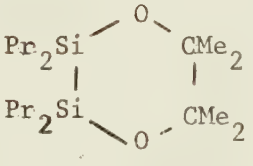
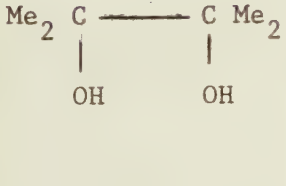
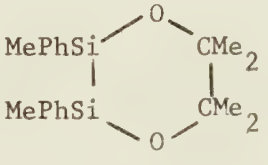
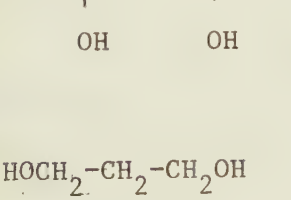
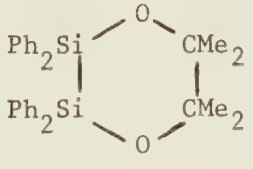
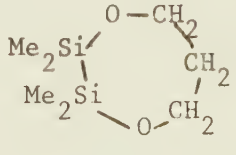
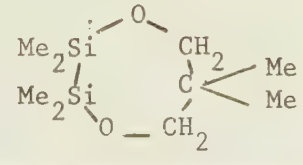
L'étude infrarouge de ces composés sera exposée dans la troisième partie.

Ces dérivés peuvent constituer, comme nous le verrons, une étape dans la synthèse de disilanes mono et bicycliques polyfonctionnels. En particulier, la réactivité remarquable des liaisons Si-Ph de l'hexaméthyl-2,3,5,5,6,6 diphényl-2,3 disila-2,3 dioxanne-1,4 (B_1) (voir dépliant VII) nous a permis finalement de passer en deux étapes à des disilanes bicycliques.

T A B L E A U LXXXVI

Action de diols sur des dichloro-1,2 disilanes

Proportions de disila-2,3 dioxa-1,4 cycloalcanes

N° essai	Diol	dichloro-1,2 disilane	Disila-2,3 dioxa-1,4 cycloalcanes	
			Formule	Rdt %
1		$Me_2ClSi-SiClMe_2$		72
2		$Pr_2ClSi-SiClPr_2$		73
3		$MePhClSi-SiClPhMe$		68
4		$Ph_2ClSi-SiClPh_2$		65
5	$HOCH_2-CH_2-CH_2OH$	$Me_2ClSi-SiClMe_2$		69
6	$HOCH_2-C(Me)_2-CH_2OH$	$Me_2ClSi-SiClMe_2$		72

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DE DIHYDROGENO-1,2 DISILANES >Si-Si< PAR ACTION DE MONOCHLORO-SILANES (>Si-Cl) SUR DU MAGNESIUM

A - Diphénylchlorosilane, HPh_2SiCl

Nous avons utilisé la méthode de préparation du tétraphényldisilane symétrique de H. GILMAN et al. (171) (172).

HPh_2SiCl	: 21,8 g (0,1 mole)
Mg	: 4,9 g (0,2 mole)
THF	: 40 cm^3

La magnésium que nous avons utilisé est du magnésium broyé sous argon au moyen d'un micro-broyeur à billes d'acier.

Dans un ballon de Grignard de 250 cm^3, muni d'un agitateur à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant, (l'ensemble étant maintenu en atmosphère d'argon et protégé à la sortie par une colonne de chlorure de calcium) nous plaçons le diphénylchlorosilane et le magnésium broyé. Nous chauffons, avec un bain d'huile porté à 90°, pendant 30 mn, puis nous ajoutons 10 cm^3 de tétrahydrofuranne, distillé d'abord sur sodium puis sur aluminohydrure de lithium.

Si la réaction n'a pas commencé au bout de 5 mn, nous introduisons cinq gouttes d'iodure d'éthyle ; aussitôt, le magnésium devient noirâtre. Nous terminons l'addition du reste de tétrahydrofuranne puis nous laissons le mélange 18 h. à température ambiante avec agitation.

La réaction terminée, la solution est décantée puis agitée vigoureusement dans 50 cm^3 d'une solution glacée d'acide chlorydrique 1 "N". La phase organique est extraite à l'éther, puis agitée avec 30 cm^3 d'une solution saturée de chlorure de sodium pour être, finalement, séchée sur chlorure de calcium. Les solvants chassés, nous avons précipitation d'un solide, qui, cristallisé

dans un mélange éther de pétrole léger-benzène, donne 10,2 g de tétraphényl-1,1,2,2 disilane (Rdt : 57 %, identique à celui donné par H. GILMAN et al.) (172).

$HPh_2Si-SiPh_2H$: F = 78-79° (référence (172) : F = 79-80°)

Le spectre infrarouge présente une bande à 2108 cm^{-1} caractéristique de la vibration ν(Si-H).

Nous observons en R.M.N. un signal à 5,16 ppm attribuable aux protons liés aux atomes de silicium.

Cette réaction a été étendue par la suite à la synthèse des différents aryldisilanes du type $H\ Ar_2Si-SiAr_2\ H$ ainsi qu'à la préparation de $DPh_2Si-SiPh_2D$.

B - Méthylphénylchlorosilane : MePhSiCl

H. GILMAN et al. ont également réalisé, au moyen d'une méthode voisine de la précédente (*), la synthèse du diméthyl-1,2 diphényl-1,2 disilane :

MePhSiHCl	:	31,3 g (0,2 mole)
Mg broyé	:	4,9 g (0,2 at.g)
THF	:	100 cm^3

Cette fois, on chauffe d'emblée, au reflux et avec agitation, le mélange de méthylphénylchlorosilane, de magnésium, de tétrahydrofuranne et de cinq gouttes d'iodure d'éthyle. La réaction est complète au bout de 33 heures.

Après addition de 100 cm^3 de pentane sec, la filtration est effectuée au moyen d'un filtre-presse. Le solide est lavé par 20 cm^3 de pentane puis le filtrat est distillé.

---

* - *Remarquons, au passage, que la synthèse du tétraphényl-1,1,2,2 disilane, par ce procédé, se révèle inapplicable ainsi que nous avons pu le vérifier, malgré le peu de différence qui existe entre les deux méthodes.*

Après avoir chassé le pentane et le tétrahydrofuranne, nous obtenons sous pression réduite :

a) jusqu'à 104°	p = 0,6 mmHg	0,8 g
b) 104-106°	p = 0,6 mmHg	12,7 g
c) Résidus		2,3 g

La fraction b) (m = 12,7 g) correspond au diméthyl-1,2 diphényl-1,2 disilane : H MePhSi-SiPhMe H (Rdt : 53 %) dont les caractéristiques sont les suivantes :

Trouvé		Référence	
E	= 105/0,6	E	= 82/0,003
n_D^{20}	= 1,5762	n_D^{20}	= 1,5769
d_4^{20}	= 0,980	d_4^{20}	= 0,980

Le spectre infrarouge présente à 2105 cm^{-1} une bande caractéristique de la vibration ν(Si-H).

Le spectre R.M.N. montre un doublet centré à 0,42 ppm dû aux protons du méthyle couplés avec le proton du SiH. De plus à 4,53 ppm, nous trouvons un massif attribuable aux protons SiH (fig. 4, page 200).

C - HMePhSiCl + HPh_2SiCl

HPh_2SiCl	: 22,0 g (0,1 mole)
HMePhSiCl	: 15,7 g (0,1 mole)
Mg broyé	: 4,8 g (0,2 at. g)
THF	: 100 cm^3

Nous avons employé le même mode opératoire que pour la préparation du diméthyl-1,2 diphényl-1,2 disilane.

Nous chauffons pendant 14 heures au reflux du THF ; puis nous filtrons la solution et lavons le solide résiduel au pentane sec. Du filtrat recueilli, nous chassons, au moyen d'une trompe à vide, les fractions légères

(THF et pentane), puis nous distillons sous pression réduite.

Nous obtenons ainsi 11,7 g de méthyl-1 triphényl-1,2,2 disilane (Rdt : 48 %) et 3,9 g de tétraphényl-1,1,2,2 disilane (notons que ce dernier dérivé ne se forme pas, dans ces conditions, quand on part de HPh_2SiCl seul).

H MePhSi-$SiPh_2$ H

Rdt : 48 % E = 168/1 n_D^{20} : 1,6117 d_4^{20} : 1,048

Le spectre de masse présente un pic moléculaire m/e : 304 égal à la masse du disilane dissymétrique.

Le spectre infrarouge présente à 2106 cm^{-1} une bande caractéristique de la vibration ν(Si-H).

En R.M.N., nous observons (fig. 3) deux massifs dans la région de 5 ppm,

MePhSi-$SiPh_2$
(a) H H
(b)(c)

attribués, comme nous l'avons vu précédemment (page 198), au proton H_b (4,8 ppm) et H_c (5,15 ppm).

Le montage et le mode opératoire utilisés sont analogues à ceux décrits pour la préparation de HPh_2Si-$SiPh_2H$.

D - HPr_2SiCl

HPr_2SiCl	:	15,0 g (0,1 mole)
Mg broyé	:	4,9 g (0,2 at. g)
THF	:	40 cm^3

Après avoir ajouté cinq gouttes d'iodure d'éthyle, nous chauffons à 90° le chlorosilane en présence du magnésium, puis nous ajoutons goutte à goutte le tétrahydrofuranne. L'addition terminée, le chauffage est arrêté ; puis nous laissons le mélange réactionnel 57 h. à température ordinaire avec agitation, en contrôlant de temps en temps la réaction par chromatographie en phase gazeuse sur des prises faites dans le milieu. Ces chromatographies nous montrent

qu'il n'y a pas eu de réaction importante au bout de 57 h. Nous filtrons la solution sous argon, lavons le solide au THF anhydre, puis distillons.

Sous pression atmosphérique, nous éliminons le tétrahydrofuranne (Eb_{760} = 66), puis nous obtenons sous pression réduite :

a) 86-88°	p = 105 mmHg	12,0 g
b) 105-107°	p = 0,8 mmHg	2,2 g

Une chromatographie en phase gazeuse montre que le pic de la fraction a) (m = 12 g) correspond au pic de référence du dipropylchlorosilane de départ.

HPr_2SiCl

Trouvé	Référence
E = 98/25	E = 86-88°/105
n_D^{20} = 1,4278	n_D^{20} = 1,4280

Fration b) :

La fraction b) (m = 2,2 g) présente en infrarouge une bande vers 2100 cm^{-1} correspondant à la vibration ν(Si-H) et une bande à 1050 cm^{-1} correspondant à la vibration ν_a(Si-O-Si).

Nous sommes en présence du tétrapropyl-1,1,3,3-disiloxane.

L'emploi d'autres solvants (HMPT, THF/HMPT, benzène) ne nous a pas permis d'obtenir le tétraalkyldisilane.

TABLEAU LXXXVIII

Résultats des analyses des dihydrogénopolysilanes

N°	Disilane	M théorique	Analyse calc. / Tr. C	H	Si
1	$HMe_2Si-SiMe_2H$	118,33	40,60 40,20	11,93 11,85	47,48 47,53
2	$HEt_2Si-SiEt_2H$	174,44	55,08 54,91	12,71 12,67	32,21 32,30
3	$Hn-Pr_2Si-Sin-Pr_2H$	230,54	62,51 61,56	13,12 13,06	24,37 25,29
4	$Hi-Pr_2Si-Sii-Pr_2H$	230,54	62,51 62,31	13,12 12,84	24,37 25,01
5	HMePhSi-SiPhMeH	242,46	69,35 68,89	7,48 7,44	23,17 23,24
6	$HPh_2Si-SiPh_2H$	366,60	78,63 78,51	6,05 5,94	15,32 15,36
7	$H(p-FC_6H_4)_2Si-Si(p-FC_6H_4)_2H$	438,56	65,72 65,60	4,14 4,08	12,81 12,90
8	$H(m-ClC_6H_4)_2Si-Si(m-ClC_6H_4)_2H$	504,39	57,15 57,10	3,60 3,50	11,14 11,25
9	$H(p-ClC_6H_4)_2Si-Si(p-ClC_6H_4)_2H$	504,39	57,15 57,09	3,60 3,52	11,14 11,23
10	$H(p-BrC_6H_4)_2Si-Si(p-BrC_6H_4)_2H$	682,23	42,25 42,35	2,66 2,61	8,23 8,45
11	$H(m-MeC_6H_4)_2Si-Si(m-MeC_6H_4)_2H$	422,70	79,56 78,68	7,15 7,09	13,29 13,18
12	$H(p-MeC_6H_4)_2Si-Si(p-MeC_6H_4)_2H$	422,70	79,56 79,00	7,15 7,05	13,29 13,47
13	$H(m-MeOC_6H_4)_2Si-Si(m-MeOC_6H_4)_2H$	486,70	69,09 68,91	6,21 6,15	11,54 11,48
14	$H(p-MeOC_6H_4)_2Si-Si(p-MeOC_6H_4)_2H$	486,70	69,09 68,95	6,21 6,16	11,54 11,46
15	$H(p-CF_3C_6H_4)_2Si-Si(p-CF_3C_6H_4)_2H$	638,60	52,66 52,76	2,84 2,80	8,80 8,62
16	$H(PhCH_2)_2Si-Si(CH_2Ph)_2H$	422,70	79,56 79,10	7,15 7,17	13,29 13,15
17	$HMe_2Si-SiMePhH$	180,40	59,92 59,62	8,94 8,88	31,14 31,45
18	$HMe_2Si-SiPh_2H$	242,46	69,35 69,25	7,48 7,41	23,17 23,29
19	$HMePhSi-SiPh_2H$	304,53	74,93 73,99	6,62 6,60	18,45 19,25

II - PREPARATION DE DIHYDROGENO-1,2 DISILANES $\geq Si(H)-Si(H)\leq$ PAR ACTION DE MONOCHLORO-SILANES ($\geq SiH-Cl$) SUR DU SODIUM

A - Action de monohydrogénochlorosilane $\geq SiHCl$ sur du sodium

1) Diméthylchlorosilane HMe_2SiCl

HMe_2SiCl	: 23,7 g (0,25 mole)
Na	: 10,2 g (0,4 at. g)
Xylène anhydre	: 150 cm^3

Le diméthylchlorosilane employé est fraîchement distillé.

Nous opérons dans un ballon de Grignard d'un litre muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur "Vibro-Mixer", et d'un réfrigérant ascendant dont l'extrémité est reliée, par l'intermédiaire d'un tube en T, d'une part à l'ampoule à brome et, d'autre part, à une colonne de chlorure de calcium suivie d'un compte-bulles contenant de l'huile de vaseline.

Dans l'enveloppe extérieure du réfrigérant, nous envoyons, par l'intermédiaire d'une pompe à circulation, du méthanol refroidi à -30° par un groupe froid, de façon à éviter la perte du chlorosilane dont le point d'ébullition est relativement bas (E : 35/760) alors que l'expérience se fait au reflux du xylène (E : 140/760).

Le dérivé chlorosilicié s'hydrolysant très facilement au contact de la vapeur d'eau atmosphérique, nous avons particulièrement veillé à utiliser un montage exempt de toute trace d'humidité. Pour cela, la réaction est faite sous atmosphère d'argon.

Une première expérience réalisée dans le toluène a donné des résultats inférieurs à ceux de la même expérience effectuée dans le xylène : nous avons donc utilisé ce dernier comme solvant. De plus, son emploi s'est révélé judicieux lors du fractionnement, son point d'ébullition étant très différent de celui du produit attendu, ce qui n'est pas le cas du toluène.

Le sodium est initialement pulvérisé par le "Vibro-Mixer" au reflux de 100 cm^3 de toluène anhydre ; puis, après refroidissement, nous effectuons une opération de siphonnage sous argon pour remplacer le toluène par 150 cm^3 de xylène anhydre.

Au reflux de ce nouveau solvant, nous ajoutons plusieurs gouttes de diméthychlorosilane pour amorcer la réaction. Le milieu devient alors légèrement violacé. Nous poursuivons l'addition goutte à goutte, puis nous continuons le chauffage avec agitation pendant 5 heures, durée au bout de laquelle la réaction semble terminée.

Nous laissons refroidir puis filtrons, au filtre-presse, sous argon. Le sodium en excès et le chlorure de sodium formé sont rincés avec du xylène anhydre avant d'être ajoutés à de l'alcool pour détruire le sodium excédentaire. La solution est ensuite distillée sous pression ordinaire.

Pour le fractionnement, nous avons opéré avec une colonne à bande tournante du type "Verre et Technique".

a) jusqu'à 80°	p = 760 mmHg	1,4 g
b) 80-82°	p = 760 mmHg	10,6 g
c) résidus		250 cm^3

En chromatographie, la fraction a) (m = 1,3 g) présente deux pics importants (proportions respectives 70/30) : le premier correspond au pic chromatographique du siloxane, $HMe_2SiOSiMe_2H$, le second au pic du disilane $HMe_2Si\text{-}SiMe_2H$.

La fraction b) (m = 10,6 g) correspond au tétraméthyl-1,1,2,2 disilane recherché.

$$Me_2Si(H)\text{-}Si(H)Me_2$$

Rdt : 74 % E : 80-82/760 n_D^{20} : 1,4282 d_4^{20} : 0,728

Le rendement a été calculé à partir du disilane se trouvant dans les fractions a) et b). Cette réaction donne très peu de produits lourds car les résidus sont constitués de façon à peu près exclusive par le solvant.

Le spectre infrarouge possède une bande à 2095 cm^{-1} caractéristique de ν(Si-H) et deux bandes à 880 cm^{-1} attribuables à δ(Si-H) et γ(Si-H). Nous trouvons également dans cette région une bande à 850 cm^{-1} provenant d'un rocking du groupement $(CH_3)_2Si=$, comme l'ont constaté plusieurs auteurs (30, 31, 32, 33).

Le spectre RMN (fig. 5 page 203) a été analysé dans la partie théorique.

2) - Dipropylchlorosilane H n-Pr_2SiCl

H n-Pr_2SiCl	: 75,0 g (0,5 mole)
Na	: 20,7 g (0,9 at. g)
Toluène anhydre	: 400 cm^3

Le montage est identique au précédent.

Le sodium et 200 cm^3 de toluène sont placés dans le ballon de Grignard. Au reflux du toluène, le sodium fondu est finement pulvérisé par un "Vibro-Mixer". Puis nous refroidissons rapidement le milieu en plongeant le ballon dans un bain d'eau froide ; ensuite, par l'intermédiaire de l'ampoule à brome, nous ajoutons 200 cm^3 de toluène ainsi que quelques gouttes de dipropylchlorosilane fraîchement distillé.

Nous portons à nouveau l'ensemble au reflux (bain d'huile à 130-140°) ; la réaction s'amorce lorsqu'il apparaît dans le milieu une teinte violette. Le reste du dérivé chloré est ajouté goutte à goutte, et le chauffage ainsi que l'agitation sont maintenus pendant 8 heures.

Après refroidissement, nous filtrons, sous argon, l'ensemble des produits au filtre-presse, pour séparer le sodium en excès et le chlorure de sodium formé. Nous rinçons les résidus solides avec du toluène anhydre puis distillons le filtrat.

Après distillation du solvant sous pression atmosphérique (E = 110/760), nous obtenons :

a) jusqu'à 74°	p = 1mmHg	3,2 g
b) 74-76°	p = 1mmHg	25,8 g
c) résidus		12,4 g

La fraction (a) présente en chromatographie en phase gazeuse un pic dont le temps de rétention est identique à celui du tétrapropyl-1,1,3,3 disiloxane, ainsi qu'un autre pic attribuable au disilane $HPr_2SiSiPr_2H$ (proportions relatives : 60/40).

La fraction b) (m = 25,8 g) correspond au tétrapropyl-1,1,2,2 disilane.

$H\ Pr_2Si\text{-}SiPr_2\ H$

Rdt : 47 % E = 74-76°/1 n_D^{20} : 1,4606 d_4^{20} : 0,803

Le spectre infrarouge présente la bande caractéristique ν(Si-H) à 2090 cm^{-1}, ainsi que les bandes δ(Si-H) et γ(Si-H) à 875 et 835 cm^{-1}. Entre 1000 et 1100 cm^{-1}, nous ne trouvons pas de bande ν_a(Si-O-Si).

Le spectre RMN (fig. 6 page 203) a été analysé précédemment.

Nous remarquerons que cette expérience ne donne pas exclusivement le produit attendu (tétrapropyldisilane symétrique), mais également une fraction importante de produits lourds, indistillables, qui semble être constituée de polysilanes.

Tous les autres tétraalkyldisilanes ont été synthétisés de la même façon.

3) - Méthylphénylchlorosilane, HMePhSiCl

HMePhSiCl	: 31,3 g (0,2 mole)
Na	: 6,9 g (0,3 at.g)
Toluène anhydre	: 150 cm^3

Le méthylphénylchlorosilane fraîchement distillé est additionné, goutte à goutte, à une suspension de sodium dans le toluène, au reflux de celui-ci. Le chauffage est ensuite maintenu pendant 8 heures avec agitation.

Après refroidissement, la solution est filtrée, sous argon, puis distillée sous pression atmosphérique pour éliminer le toluène.

a) 79-80°	p = 25 mmHg	2 g
b) jusqu'à 119°	p = 0,9 mmHg	1,8 g
c) 119-121°	p = 0,9 mmHg	9,7 g
d) résidus		4,3 g

La fraction a) (m=2 g) est du méthylphénylchlorosilane n'ayant pas

réagi :

La fraction b) (m=1,8 g) présente en chromatographie deux pics (proportion 60/40), dont le premier est dû au diméthyl-1,3 diphényl-1,3 siloxane et le deuxième au diméthyl-1,2 diphényl-1,2 disilane.

La fraction c) (m=9,7 g) correspond au diméthyl-1,2 diphényl-1,2 disilane. Effectivement, son pic chromatographique apparaît au même endroit que le pic correspondant au composé préparé suivant la méthode de H. GILMAN (171).

Ces résultats ont été confirmés par l'étude des spectres infrarouge et R.M.N. de ce composé.

Le spectre infrarouge présente une bande à 2105 cm^{-1} attribuable à ν(Si-H) et, entre 1000 et 1100 cm^{-1}, nous ne trouvons pas la bande ν_a(Si-O-Si) pouvant provenir de la formation de siloxane.

Le spectre R.M.N. (Fig. 4, page 200) montre un doublet centré à 0,42 ppm dû aux protons du méthyle couplés avec le proton de H(Si) (J = 4,7 Hz). A 4,53 ppm, nous trouvons un massif attribuable aux protons H(Si).

Le rendement en disilane calculé à partir des fractions a) et b) est de 43 % (dont 40 % pour la fraction b).

4) - Action d'un mélange de diméthylchlorosilane, HMe_2SiCl et de méthylphénylchlorosilane, HMePhSiCl, sur du sodium

Nous faisons agir le sodium sur un mélange de méthylphénylchlorosilane et de diméthylchlorosilane, ce dernier étant pris en grand excès. Ces deux composés chlorosiliciés ont été distillés avant leur utilisation.

HMePhSiCl	: 31,2 g (0,2 mole)
HMe_2SiCl	: 28,4 g (0,3 mole)
Na	: 13,8 g (0,8 at. g.)
Toluène anhydre	: 150 cm^3

On opère selon le mode opératoire général. Après addition et chauffage (7 heures), on distille et on obtient 18,1 g de $HMe_2SiSiPhMeH$.

La structure envisagée est confirmée par infrarouge et R.M.N. Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques d'une liaison Si-H :

ν (Si-H) = 2 101 (cm^{-1}) δ (Si-H) = 885 cm^{-1} γ (Si-H) = 842 cm^{-1}

Le spectre R.M.N. (fig. 2,page 198) a été analysé précédemment.

5) - Diphénylchlorosilane, HPh_2SiCl

Mode opératoire

HPh_2SiCl	:	90,5 g (0,42 mole)
Na	:	18,0 g (0,79 mole)
Toluène anhydre	:	200 cm^3

Le diphénylchlorosilane est distillé avant l'emploi.

Le montage et les précautions à prendre sont les mêmes que précédemment. Le sodium ayant été préalablement granulé avec un "Vibro-Mixer", le dérivé chloré est introduit goutte à goutte au reflux du toluène.

La réaction débute lorsque le milieu devient légèrement violet. Après addition de la totalité du diphénylchlorosilane et 9 heures de chauffage au reflux, les opérations habituelles d'extraction sont effectuées, puis nous distillons la solution restante.

Après distillation du toluène, nous obtenons une huile jaunâtre (m = 49 g). L'addition d'éther ordinaire à cette huile provoque la précipitation d'un solide blanc, ce qui ne peut être attribué au tétraphényl-1,1,2,2 disilane, qui est soluble dans l'éther, ainsi que nous l'avons vérifié lors de la synthèse réalisée par la voie précédemment décrite. Le précipité obtenu, très peu soluble dans les solvants organiques habituels, tels que l'éther, l'éther de pétrole léger ou l'alcool, est repris par un mélange de benzène-éther de pétrole léger ; après cristallisation, on obtient un solide m = 8 g dont le point de fusion est F = 158-160°.

Ce point de fusion ne correspond pas à celui du tétraphényl-1,1,2,2 disilane $HPh_2Si-SiPh_2H$, qui fond à 78-80° comme nous l'avons vu précédemment ;

nous n'avons d'ailleurs pas trouvé de ce dérivé dans l'opération ; il ne s'agit pas non plus du siloxane correspondant (F = 45°). Par ailleurs, le spectre présente les bandes caractéristiques de la liaison Si-H.

ν (Si-H) = 2100 cm^{-1} δ (Si-H) = 875 cm^{-1} γ (Si-H) = 845 cm^{-1}

Dans le spectre, on n'observe pas de bande attribuable à la liaison ν_a(Si-O-Si). Ces résultats nous ont conduit à envisager que nous avions obtenu un polysilane de condensation supérieure à celle du disilane.

L'analyse élémentaire et la détermination de la masse moléculaire (m/e = 548) sont en accord avec la structure trisilane $Ph_2Si(H)-SiPh_2-SiPh_2(H)$

Malgré les nombreux essais tentés, ce trisilane s'est révélé extrêmement peu soluble dans les solvants autres que les hydrocarbures aromatiques. Cela nous a gêné pour enregistrer son spectre de résonance magnétique nucléaire ; néammoins, nous avons pu l'obtenir en prenant le benzène hexadeutérié comme solvant, ce qui nous a permis de confirmer, par intégration des différents massifs, la structure proposée.

Une expérience similaire faite en présence de $DPh_2Si-SiPh_2D$ préparé selon la méthode de H. GILMAN (172) nous permet de recueillir le trisilane non deutérié $HPh_2Si-SiPh_2-SiPh_2H$ et le disilane deutérié de départ qui n'a pas réagi. Ces deux produits sont séparés par dissolution du disilane deutérié dans l'éther.

6) - $HMe_2SiCl + HPh_2SiCl$

Une première réaction faite avec des quantités équimoléculaires de ces chlorosilanes ne nous avait permis d'isoler que le disilane symétrique $HMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2H$. Il y avait en même temps formation de produits lourds que nous n'avons pas pu identifier.

Nous avons repris cette expérience en prenant une quantité dix fois plus importante de diméthylchlorosilane par rapport à celle de diphénylchlorosilane.

HMe_2SiCl	: 95,0 g (0,5 mole)
HPh_2SiCl	: 11,0 g (0,05 mole)
Na	: 12,0 g (0,5 at. g.)
Toluène anhydre	: 100 cm^3

Le mélange de dérivés chlorés est ajouté goutte à goutte sur le sodium, pulvérisé au moyen d'un "Vibro-Mixer", au reflux du toluène. L'addition terminée, le chauffage et l'agitation sont maintenus pendant 10 heures.

Après refroidissement, nous filtrons et lavons le solide avec du toluène anhydre.

Après distillation du HMe_2SiCl en excès et du solvant, nous recueillons deux fractions. La première (E : 120/1) présente en C.P.V. deux pics principaux. Le premier correspond au diphénylchlorosilane qui n'a pas réagi (30 %), le second au diméthyl-1,1 diphényl-2,2 disilane, $HMe_2Si\text{-}SiPh_2H$ (70 %) que nous retrouvons dans la fraction (b).

La seconde fraction (E : 130/1) donne en C.P.V. trois pics qui correspondent au diméthyl-1,1 diphényl-2,2 disilane, $HMe_2Si\text{-}SiPh_2H$ (a), au tétraméthyl-1,1,2,2 diphényl-3,3 trisilane, $HMe_2Si\text{-}SiMe_2\text{-}SiPh_2H$ (b) et au tétraméthyl-1,1,3,3 diphényl-2,2 trisilane, $HMe_2Si\text{-}SiPh_2\text{-}SiMe_2H$ (c).

Une séparation des constituants de ces deux fractions par chromatographie en phase liquide sur silice donne 1,2 g de (a), 1,8 g de (b) et 1,2 g de (c).

– $\underline{HMe_2Si\text{-}SiPh_2H}$ (a)

Rdt : 10 % E : 120/1 n_D^{20} : 1,5780

Le spectre infrarouge présente une bande $\nu(Si\text{-}H) = 2104\ cm^{-1}$.

En R.M.N., nous observons pour les protons liés aux atomes de silicium un heptet dédoublé centré à 4,17 ppm et un doublet à 4,99 ppm.

– $\underline{HMe_2Si\text{-}SiPh_2\text{-}SiMe_2H}$ (b)

Rdt : 12 % E : 130/1 n_D^{20} : 1,5772

Analyse : $C_{16}H_{24}Si_3$

Calc. % :	C : 64,00	H : 8,00	Si : 28,00
Tr. :	63,25	7,69	28,37

Le spectre de masse présente un pic moléculaire à m/e = 301.

Le spectre infrarouge présente une bande à 2100 cm^{-1} attribuable à la vibration ν(Si-H). En R.M.N., nous observons un heptet centré à 4,02 ppm attribuable aux protons liés aux atomes de silicium. On trouve de plus, un massif vers 7,0 ppm attribuable aux protons des groupes phényles et, à 1 ppm, un doublet correspondant aux protons des groupes méthyles.

- $HMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2H$ (c)

Rdt : 8 % E : 130/1 n_D^{20} : 1,5685

Analyse : $C_{16}H_{24}Si_3$

Calc. % :	C : 64,00	H : 8,00	Si : 28,00
Tr	62,96	7,96	28,08

Le spectre de masse présente un pic moléculaire à m/e = 301.

En IR, on observe une bande à 2100 cm^{-1} avec un épaulement à 2095 cm^{-1} attribuables aux vibrations ν(Si-H).

En RMN, on observe pour les protons liés aux atomes de silicium, un heptet à 4,02 ppm et un singulet à 5,20 ppm confirmant la structure tétraméthyl-1,1,2,2 diphényl-3,3 trisilane.

7) - Action du mélange DPh_2SiCl + 10 HMe_2SiCl

DPh_2SiCl	: 2,2 g (0,01 mole)
HMe_2SiCl	: 10,5 g (0,1 mole)
Na	: 4,6 g (0,2 at. g.)
Xylène anhydre	: 100 cm^3

Nous avons opéré comme pour le mélange DPh_2SiCl + HMe_2SiCl.

Après distillation du solvant, nous avons séparé les produits siliciés par chromatographie en phase liquide.

Nous avons ainsi obtenu :

0,24 g de $HMe_2Si-SiPh_2D$; 0,3 g de $HMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2H$ et 0,35 g de $HMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2H$.

— $\underline{HMe_2Si-SiPh_2D}$

Rdt : 10 % E : 120/1 n_D^{20} : 1,5801

Le spectre de masse présente un pic moléculaire pour m/e : 243.

En infrarouge, on observe en particulier, une bande à 2097 cm^{-1} (ν(SiH)) et une autre à 1525 cm^{-1} (ν(SiD)).

En RMN, on observe un heptet à 3,79 ppm.

— $\underline{HMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2H}$

Rdt : 10 % E : 130/1 n_D^{20} : 1,5780

— $\underline{HMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2H}$

Rdt : 12 % E : 130/1 n_D^{20} : 1,5697

Ce composé est identique à celui préparé précédemment.

8) - $\underline{\text{Action du mélange 3 } DMe_2SiCl + HPh_2SiCl}$

DMe_2SiCl	: 3,2 g (0,03 mole)
HPh_2SiCl	: 2,2 g (0,01 mole)
Na	: 2,3 g (0,1 at. g.)
Xylène	: 100 cm^3

Nous avons opéré comme précédemment.

Après réaction et élimination du solvant par distillation, nous avons séparé les produits formés par chromatographie en phase liquide ; nous avons obtenu :

0,10 g de $DMe_2Si-SiPh_2H$; 0,35 g de $DMe_2Si-SiPh_2SiMe_2D$ et 0,36 g de $DMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2D$.

— $\underline{DMe_2Si-SiPh_2H}$

Rdt : 3 % E : 115°/0,8 n_D^{20} : 1,5789

Le spectre de masse présente un pic moléculaire m/e : 243.

En infrarouge, on a une bande à 2108 cm^{-1} (ν(SiH)) et une autre à 1526 cm^{-1} (ν(SiD)).

En RMN, on observe un singulet à 5,15 ppm.

Du fait du couplage faible entre le proton lié au silicium et le deutérium, on ne peut observer le couplage $\gtrless Si(H)-Si(D) \lessgtr$

— $\underline{DMe_2Si-SiPh_2-SiMe_2D}$

Rdt : 12 % E: 136/0,8

Ce composé présente en infrarouge une bande à 1520 cm^{-1} et aucune absorption vers 2100 cm^{-1}.

Le spectre de masse donne un pic moléculaire m/e à 303. On observe en RMN un seul signal pour les groupes méthyles (δ=0,3 ppm) ce qui confirme la structure symétrique. On ne peut pas observer de couplage $\gtrless Si(D)-Si(H) \lessgtr$ du fait de la faiblesse de la constante $^3J_{HD}$.

— $\underline{DMe_2Si-SiMe_2-SiPh_2D}$

Rdt : 13 % E : 126/0,8

Ce composé ne présente pas de bande en IR vers 2100 cm^{-1} (absence

de SiH) mais, par contre, on observe une absorption à 1522 cm^{-1} dû à ν(SiD).

En RMN, on observe deux pics pour les groupes méthyles à δ = 0,4 ppm et 0,2 ppm, ce qui confirme la structure dissymétrique de ce trisilane.

B - Réaction de H_2SiPh_2 en présence de sodium et de HMe_2SiCl

H_2SiPh_2	:	4,6 g (0,025 mole)
HMe_2SiCl	:	23,6 g (0,25 mole)
Na	:	5,8 g (0,25 mole)
Toluène	:	150 cm^3

Nous opérons comme précédemment.

Après réaction, nous distillons et nous obtenons 5,9 g d'un mélange qui, par chromatographie en phase liquide, donne 3,2 g de $HMe_2Si-Ph_2Si-SiMe_2H$ sans obtention de disilane ou de trisilane dissymétrique.

III - ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES DES DIHYDROGENO-1,2 DISILANES

A - Action des alcools sur des dihydrogéno-1,2 disilanes en présence de catalyseurs (Ni/SiH, Ni/NiS et ROM)

1) - Préparation des différents catalyseurs au nickel

Nous avons utilisé deux types de catalyseurs préparés par traitement du chlorure de nickel ou du sulfure de nickel par du triéthylsilane, $HSiEt_3$ (251).

a) Catalyseur "Ni/SiH" (251)

Mode opératoire

Nous notons ainsi un catalyseur préparé par réduction de $NiCl_2$ par $HSiEt_3$.

Le chlorure de nickel livré dans le commerce est hydraté et correspondrait à la formule, $NiCl_2$, 6 H_2O. Etant donnée la formation de triéthylchlorosilanes au cours de la réduction du chlorure de nickel, il est nécessaire de déshydrater celui-ci avant de le réduire ; pour cela, nous le chauffons dans un four à 250° pendant deux heures, en le broyant à plusieurs reprises au cours de la déshydratation.

La réduction de $NiCl_2$ par $HSiEt_3$ se fait dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux relié à une colonne de chlorure de calcium. Nous utilisons 5 g(0,044 mole) de triéthylsilane, pour réduire 1 g (0,0075 mole) de chlorure de nickel et nous chauffons le tout au moyen d'un bain d'huile vers 120-130° (reflux du triéthylsilane) pendant 1 h. 30.

Elimination des fractions légères

Deux méthodes ont été employées pour éliminer le triéthylsilane en excès et le triéthylchlorosilane formé.

La première consiste à introduire dans le ballon de 3 à 4 cm^3 d'huile de vaseline (ou de décaline). On distille, en atmosphère inerte, les fractions légères sous pression ordinaire puis sous vide afin d'en éliminer les dernières traces.

La deuxième méthode fait intervenir la centrifugation du catalyseur au nickel accompagnée de plusieurs lavages avec du cyclohexane.

b) Catalyseur "Ni/NiS"

Nous notons ainsi un catalyseur préparé par action de $HSiEt_3$ sur du sulfure de nickel commercial.

Mode opératoire

Le sulfure de nickel utilisé est celui que livre le commerce. On utilise 5 g (0,043 mole) de triéthylsilane pour 1 g (0,011 mole) de sulfure de nickel et on chauffe au reflux du silane.

Le traitement est poursuivi durant 70 heures. Comme certains des dérivés sulfurés formés ont un haut point d'ébullition, nous les éliminerons par distillation sous pression réduite après addition d'huile de vaseline (3-4 cm^3).

2) - Action des alcools sur les tétraalkyl-1,1,2,2 disilanes en présence de catalyseurs au nickel

Nous prendrons comme exemple l'action du méthanol sur $HPr_2Si-SiPr_2H$.

a) Catalyseur "Ni/NiS" (proportions méthanol/disilane 3/1)

Après avoir traité 0,5 g de sulfure de nickel (0,0055 mole) par 2,5 g (0,002 mole) de triéthylsilane suivant la méthode précitée, nous versons 2,4 g (0,075 mole) de méthanol absolu dans le ballon, puis nous ajoutons goutte à goutte 5,8 g de tétrapropyl-1,1,2,2 disilane (0,025 mole) au reflux du méthanol.

Un dégagement gazeux important se produit. Sept heures de chauffage sont nécessaires pour que le dégagement cesse.

La distillation nous permet d'isoler sous pression réduite deux fractions :

a) jusqu'à 70°	p = 25 mmHg	5,9 g
b) 83-85°	p = 1,5 mmHg	0,8 g

Des chromatographies en phase gazeuse et des spectres infrarouges ont montré que la fraction a) (m=5,9 g) était formée en majorité de dipropylméthoxysilane, HPr_2SiOMe (40 %) et de dipropyldiméthoxysilane, $Pr_2Si(OMe)_2$ (60 %) ; la fraction b) (m = 0,8 g) est du tétrapropyl-1,1,2,2 disilane n'ayant pas réagi.

b) catalyseur "Ni/SiH" (proportions méthanol/disilane 3/1)

0,5 g de chlorure de nickel (0,00375 mole) sont réduits par 2,5 g (0,022 mole) de triéthylsilane. Après élimination du triéthylsilane excédentaire et du triéthylchlorosilane formé , par centrifugation du catalyseur avec lavages au cyclohexane, nous ajoutons 2,4 g (0,075 mole) de méthanol puis, goutte à goutte, 5,8 g de tétrapropyl-1,1,2,2 disilane (0,025 mole) à température ordinaire. Pendant l'addition, un dégagement gazeux important se produit, puis, l'addition terminée, le dégagement se ralentit considérablement. Nous laissons 24 heures à température ordinaire, la réaction semble alors terminée ; nous distillons.

a) jusqu'à 86°	p = 50 mmHg	1,8 g
b) 86-88°	p = 50 mmHg	4,2 g
c) résidus		1,1 g

Des chromatographies en phase gazeuse révèlent que la fraction a) (m = 1,8 g) est formée de cyclohexane provenant de la préparation du catalyseur, d'un peu de dipropylméthoxysilane, HPr_2SiOMe , et de dipropyldiméthoxysilane, $Pr_2Si(OMe)_2$.

La fraction b) (m = 4,2 g) contient exclusivement du dipropyldiméthoxysilane ; d'ailleurs, le spectre infrarouge ne présente pas de bande vers 2100 cm^{-1} correspondant à la vibration de ν(Si-H) et vers 1100 cm^{-1} apparaît une bande attribuable à la vibration ν(C-O).

HPr_2SiOMe Rdt : 6 % ; $Pr_2Si(OMe)_2$ Rdt : 48 %

c) catalyseur "Ni/SiH" (proportion méthanol-disilane 2/1)

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour l'expérience précédente, mais nous ne prenons que 1,6 g (0,05 mole) de méthanol pour 5,8 g de tétrapropyl-1,1,2,2 disilane (0,025 mole).

Au bout de 3 heures, à température ordinaire, nous n'observons plus de dégagement gazeux. La distillation sous pression réduite nous donne :

a) 51-52°	p = 20 mmHg	5,2 g
b) résidus		1,6 g

La chromatographie en phase gazeuse de la fraction a) (m = 5,2 g) ne présente qu'un seul pic dont le temps de rétention correspond à celui du dipropylméthoxysilane, $HPr_2Si(OMe)$. Son spectre infrarouge présente une bande vers 2080 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\nu(SiH)$ et une bande vers 1100 cm^{-1} attribuable à $\nu(C-O)$.

La fraction b) (m = 1,6 g) est du tétrapropyl-1,1,2,2 disilane n'ayant pas réagi.

La formation du dipropylméthoxysilane peut être schématisée par la réaction suivante :

$$Pr_2\underset{H}{Si}-\underset{H}{SiPr_2} + 2\ MeOH \longrightarrow 2Pr_2\underset{H}{SiOMe} + 2H_2$$

Pour tous les autres disilanes, quel que soit l'alcool employé, le mode opératoire est identique au précédent.

3) - Action d'alcools sur des dihydrogéno-1,2 disilanes en présence d'alcoolates alcalins

Prenons l'exemple de l'action du méthanol sur le tétraméthyl-1,1,2,2 disilane.

Tétraméthyl-1,1,2,2 disilane, $HMe_2Si-SiMe_2H$

$Me_4Si_2H_2$	:	2,9 g (0,025 mole)
MeOH absolu	:	1,6 g (0,05 mole)
MeOLi	:	0,2 g (0,078 mole)
Hexane	:	10 cm^3

Nous ajoutons à température ambiante le méthanol à un mélange comprenant le tétraméthyl-1,1,2,2 disilane et l'alcoolate de lithium contenu dans le ballon (50 cm^3). Un léger dégagement de chaleur se produit et nous sommes obligés de refroidir en plongeant le ballon dans un bain d'eau froide.

Le dégagement gazeux, rapide au début, se ralentit considérablement après l'addition de tout le méthanol. Nous laissons 24 heures à température ordinaire en agitant manuellement de temps en temps. Le dégagement terminé, nous avons recueilli un litre d'hydrogène sans H_2SiMe_2.

Nous ajoutons 0,9 g (0,0078 mole) de bromure d'éthyle pour éliminer le méthanolate de lithium présent dans le milieu, puis nous distillons.

Après avoir distillé les fractions légères, qui contiennent les méthoxysilanes [HMe_2SiOMe (41 %) et $Me_2Si(OMe)_2$ (69 %)], nous obtenons :

a) jusqu'à 92 °	p = 100 mmHg	1,9 g
b) 100-115°	p = 30 mmHg	1,4 g
c) résidus		0,2 g

L'analyse chromatographique nous montre que la fraction a) ($\tilde{m}$ = 1,9 g) est constituée dans le rapport 25/75 par du tétraméthyl-1,1,2,2 disilane n'ayant pas réagi, et par du tétraméthyldiméthoxy-1,2 disilane. Nous avons distillé à nouveau cette fraction et nous avons obtenu :

a_1) 80-82°	p = 760 mmHg	0,5 g
a_2) 90-92°	p = 100 mmHg	1,4 g

La fraction a_2 correspond au tétraméthyl diméthoxy-1,2 disilane $Me_2(OMe)Si-Si(OMe)Me_2$

Référence (115)

E	= 91/100	E	= 54/25
n_D^{20}	= 1,4307	n_D^{20}	= 1,4299
d_4^{20}	= 0,882	d_4^{20}	= 0,887

La pureté du produit a été vérifiée par C.P.V., de plus, le spectre infrarouge est identique à celui du produit de référence.

La fraction b) (m = 1,4 g) est formée de produits lourds.

La quantité d'hydrogène dégagé théoriquement pour obtenir le diméthoxy-1,2 disilane serait de 2 moles pour 1 mole de disilane, ce qui correspond pour 1,4 g (a_2) de $Me(OMe)_2Si\text{-}Si(OMe)Me_2$ formé à un volume de 350 cm^3 d'hydrogène. Or, nous obtenons expérimentalement environ un litre de H_2 ; une réaction de scission de la liaison Si-Si se superpose donc à la précédente, réaction qui s'est révélée prépondérante lors de l'action des catalyseurs au nickel.

Les réactions du tétraméthyl-1,1,2,2 disilane sur le méthanol peuvent être schématisées :

$$Me_2Si(H)\text{-}Si(H)Me_2 \xrightarrow[MeOLi]{MeOH} Me_2Si(MeO)\text{-}Si(OMe)Me_2 + HMe_2SiOMe + Me_2Si(OMe)_2 + H_2$$

Nous avons opéré de la même façon avec les autres dihydrogéno-1,2 disilanes quel que soit l'alcool.

Parfois l'éther a servi de solvant mais les rendements sont identiques à ceux obtenus lorsqu'on utilise l'hexane.

Avec l'alcoolate de sodium, comme catalyseur, les réactions sont identiques à celles-ci.

Les analyses des dialcoxy-1,2 disilanes ainsi obtenus sont rassemblées dans le tableau LXXXIX.

T A B L E A U LXXXIX

Analyse des dialcoxy-1,2 disilanes

N°	Disilane	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :		
			C	H	Si
1	MeO Me_2 Si-Si Me_2 OMe	178,4	40,40 40,45	10,17 10,21	31,49 31,33
2	EtO Me_2 Si-Si Me_2 OEt	206,4	46,55 45,80	10,74 10,76	27,21 27,32
3	MeO Pr_2 Si-Si Pr_2 OMe	290,6	57,86 56,99	11,79 11,85	19,33 19,45
4	EtO Pr_2 Si-Si Pr_2 OEt	318,7	60,31 60,04	12,02 11,95	17,63 17,45

4) - Action de $HMe_2Si-SiMe_2H$ sur un défaut de MeOD

$HMe_2Si-SiMe_2H/MeOD$ = 1,5/1

Avec EtONa comme catalyseur, au bout de 24 heures à température ordinaire, nous n'obtenons aucun échange deutérium-hydrogène au niveau du disilane restant.

Avec Ni/NiS à 70°, au bout de 3 heures, on observe un échange de 70 % environ, alors qu'avec Ni/SiH à 20°, on observe un échange de 60 % environ au bout de 4 heures.

5) - Action de HMe_2SiOMe sur un défaut de MeOD

$HMe_2SiOMe/MeOD$ = 2/1

Des résultats analogues à ceux obtenus avec les disilanes (cf. expériences précédentes) ont été enregistrés en employant comme catalyseur : EtONa (pas d'échange), Ni/SiH ou Ni/NiS.

6) - Action de MeOD sur $HMe_2Si-SiMe_2H$

$HMe_2Si-SiMe_2H$	: 2,9 g (0,025 mole)
MeOD	: 1,7 g (0,05 mole)
EtONa	: 0,05 g

On opère selon le mode opératoire général, et on distille après réaction. On sépare ainsi les méthoxysilanes formés des disilanes et des produits lourds.

Le dosage de HMe_2SiOMe et DMe_2SiOMe (spectrométrie de masse d'une part, RMN et CPV d'autre part) nous permet d'obtenir les pourcentages relatifs de HMe_2SiOMe et DMe_2SiOMe (45/55).

Par distillation, on obtient : 1,8 g de $Me_2(MeO)Si-Si(OMe)Me_2$

(Rdt : 39 %) ainsi que 0,8 g de produits lourds.

Une réaction analogue faite en présence de Ni/SiH donne un pourcentage de 45 % pour HMe_2SiOMe dans le mélange HMe_2SiOMe + DMe_2SiOMe.

Dans ce cas, après distillation on n'isole pas de dialcoxydisilane.

7) - Action de MeOD sur $HMe_2Si-Si(OMe)Me_2$

$HMe_2Si-Si(OMe)Me_2$	:	3,5 g (0,025 mole)
MeOD	:	0,8 g (0,025 mole)
EtONa	:	0,05g

Nous avons opéré comme dans la réaction précédente et nous avons obtenu un rapport HMe_2SiOMe/DMe_2SiOMe égal à 43/57. Par distillation nous avons isolé 1,9 g de $Me_2(MeO)Si-Si(OMe)Me_2$ (Rdt. : 41 %).

Une réaction analogue faite en présence de Ni/SiH donne un rapport HMe_2SiOMe/DMe_2SiOMe de 52/48. Par distillation nn n'isole pas de dialcoxydisilane.

8) - Réaction de $HMe_2Si-Si(OMe)Me_2$ et de $Me_2(MeO)Si-Si(OMe)Me_2$ en présence de EtONa

$Me_2(MeO)Si-Si(OMe)Me_2$ en présence de traces d'alcoolate à 40°, donne au bout d'une heure 18 % de $Me_2Si(OMe)_2$ ainsi que des produits lourds.

Par contre, dans les mêmes conditions, $HMe_2Si-Si(OMe)Me_2$ ne donne pas de réaction.

B - Action de dérivés halogénés sur des dihydrogéno-1,2 disilanes

1) - synthèse de dihalogéno-1,2 disilanes

a) mode opératoire général

Au cours de ce travail, nous avons utilisé une lampe à vapeur de mercure PHILIPS "HPK 125".

Une expérience effectuée dans un ballon de verre"Pyrex" a donné des résultats identiques à ceux obtenus dans un ballon de quartz, au point de vue rendement et vitesse de réaction, ce qui prouve qu'une partie du spectre d'émission se situe dans la région de transparence du verre "Pyrex" (au-dessus de 280 nm).

En conséquence, nous utilisons une enceinte en verre "Pyrex" à double enveloppe, munie d'une gaine thermométrique et surmontée d'un réfrigérant suivi d'une colonne à chlorure de calcium et d'un dispositif permettant de recueillir des gaz (fig. 12).

Dans la double enveloppe de l'enceinte, nous faisons circuler un fluide (méthanol, eau, huile minérale) afin de maintenir le milieu réactionnel à une température donnée.

Dans l'enveloppe extérieure du réfrigérant, nous envoyons, par l'intermédiaire d'une pompe à circulation, du méthanol refroidi à -30°; on peut ainsi condenser les vapeurs des produits légers qui peuvent se former.

Des spectres infrarouges du milieu réactionnel, effectués en cours de réaction, montrent la disparition progressive de la bande d'absorption ν(Si-H), située vers 2100 cm^{-1}, des dihydrogéno-1,2 disilanes employés. La disparition totale de cette bande indique la fin de la réaction et en détermine sa durée.

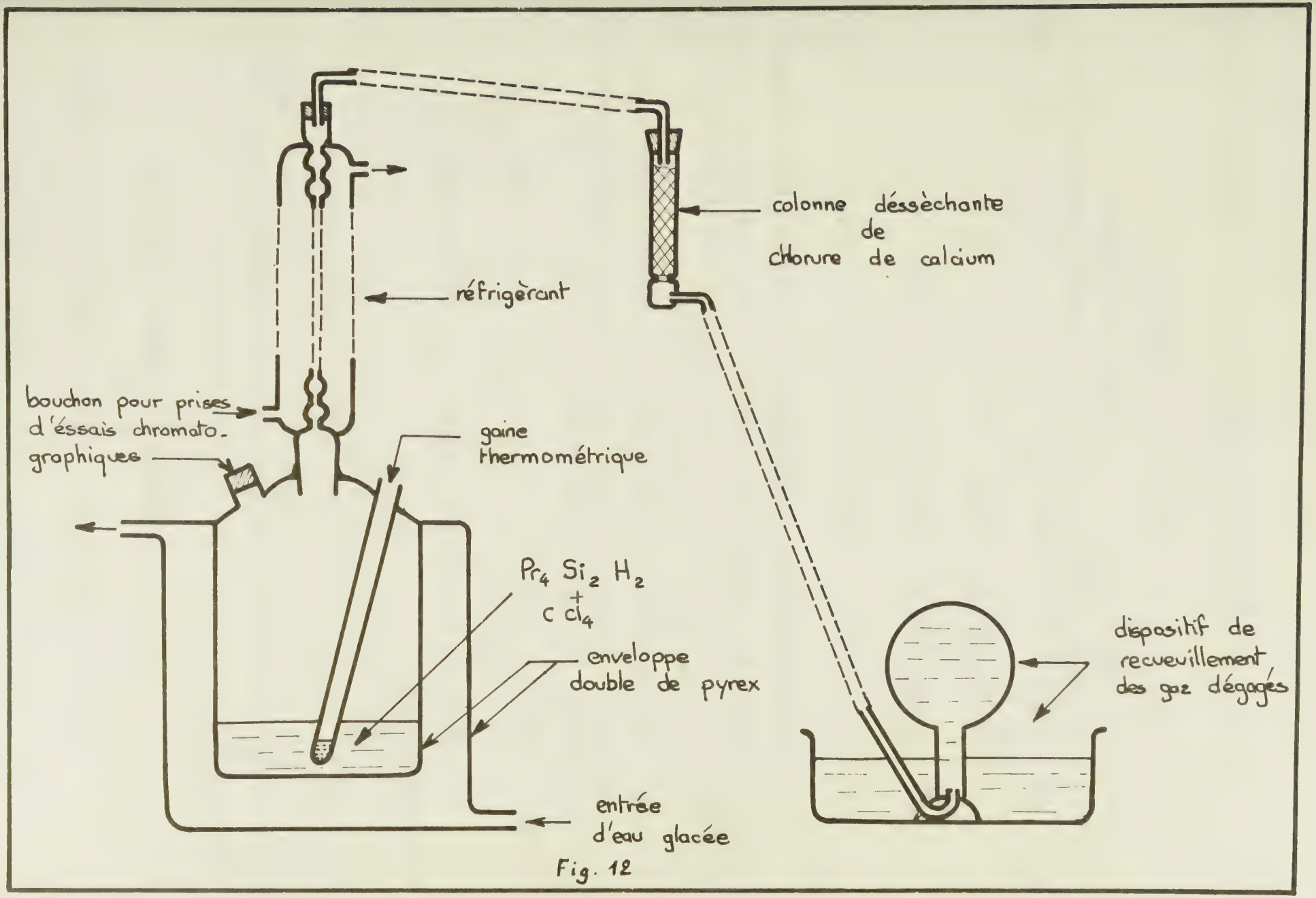


Fig. 12

Appareillage pour les réactions sous irradiations UV.

b) Obtention du tétraméthyldichloro-1,2 disilane : $Me_2\underset{Cl}{\overset{|}{Si}}-\underset{Cl}{\overset{|}{Si}}Me_2$

$Me_4Si_2H_2$	: 11,8 g (0,1 mole)
CCl_4 anhydre	: 60 g (0,4 mole)

Le mélange de ces deux composés est irradié en atmosphère d'argon à 80° jusqu'à disparition de la bande à 2100 cm^{-1}, ce qui nécessite 4 à 5 heures.

Par distillation on obtient :

a) jusqu'à 75-76°	p = 760 mmHg	52,2 g
b) 51-52°	p = 22 mmHg	16,0 g
c) résidus		0,5 g

Une chromatographie en phase gazeuse permet de préciser rapidement, au moyen de produits de référence, la composition de la fraction a) (m = 52,2 g), dans laquelle nous avons en présence du tétrachlorure de carbone excédentaire, du chloroforme et des traces de chlorure de méthylène.

La fraction b) (m = 16 g) ne donne en chromatographie qu'un seul pic. Ses caractéristiques sont en accord avec la structure tétraméthylchloro-1,2 disilane. Ce dernier est obtenu avec un rendement de 85 %.

E = 51/25 n_D^{20} = 1,4563 d_4^{20} = 1,009

Le spectre IR présente à 516 cm^{-1} une bande correspondant à la vibration ν(Si-Cl).

Toutes les autres réactions ont été effectuées de la même manière quel que soit le disilane ou les dérivés halogénés employés.

Les analyses et les caractéristiques principales des dihalogéno-1,2 disilanes ainsi obtenus sont rassemblées respectivement dans les tableaux XC et XCI.

2) - Obtention d'hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes

a) réactions effectuées par irradiation à 40 ou 60° C

Le montage fig. 12 et le mode opératoire sont identiques à ceux

T A B L E A U XC

Analyses des dihalogéno-1,2 disilanes préparés

N°	dihalogéno-1,2 disilane	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :			
			C	H	Si	X
1	$Me_2ClSi-SiClMe_2$	187,2	25,66 25,50	6,46 6,51	30,00 29,83	37,87 37,73
2	$Et_2ClSi-SiClEt_2$	243,3	39,50 39,31	8,29 8,27	23,09 23,10	29,14 29,13
3	$Pr_2ClSi-SiClPr_2$	299,4	48,13 47,80	9,42 9,87	18,76 19,46	23,68 23,69
4	$Me_2ClSi-SiClPhMe$	249,3	43,36 43,42	5,66 5,58	22,54 22,43	28,44 27,62
5	$Me_2ClSi-SiClPh_2$	311,4	54,00 54,15	5,18 5,16	18,04 18,00	22,77 22,54
6	$MePhClSi-SiClPhMe$	311,4	54,00 53,92	5,18 6,16	18,04 18,15	22,77 22,76
7	$MePhClSi-SiClPh_2$	373,4	61,11 61,03	4,86 4,84	15,04 14,99	18,99 18,90
8	$Ph_2ClSi-SiClPh_2$	435,51	66,19 65,86	4,63 4,55	12,90 13,02	16,28 16,28
9	$Me_2BrSi-SiBrMe_2$	276,2	17,40 17,30	4,38 4,45	20,34 20,39	-
10	$Me_2BrSi-SiClMe_2$	231,7	20,74 20,80	5,22 5,20	24,25 24,35	-
11	$Pr_2BrSi-SiClPr_2$	343,9	41,91 41,59	8,21 8,17	16,33 16,58	-
12	$Pr_2BrSi-SiBrPr_2$	388,4	37,11 36,65	7,27 7,35	14,46 14,35	-

TABLEAU XCI

Caractéristiques principales des dihalogéno-1,2 disilanes préparés

N°	dihalogéno-1,2 disilane	E°/mm Hg	F°	n_D^{20}	d_4^{20}
1	$Me_2ClSi-SiClMe_2$	51/25		1,4565	1,009
2	$Me_2BrSi-SiBrMe_2$	72/28	62	-	-
3	$Et_2ClSi-SiClEt_2$	130/25		1,4658	0,989
4	$Pr_2ClSi-SiClPr_2$	99/0,6		1,4782	0,970
5	$Pr_2BrSi-SiBrPr_2$	145/0,7		1,4903	-
6	$Me_2ClSi-SiClPhMe$	84/1		1,5345	1,089
7	$Me_2ClSi-SiClPh_2$	148/1		1,5765	0,978
8	$MePhClSi-SiClPhMe$	153/1,5	(32)	1,5754	0,968
9	$MePhClSi-SiClPh_2$		76	-	-
10	$Ph_2ClSi-SiClPh_2$		114	-	-
11	$Me_2ClSi-SiBrMe_2$	60/25		1,4766	
12	$Pr_2ClSi-SiBrPr_2$	130/1		1,4878	

de l'expérience précédente exceptée la température de l'enceinte réactionnelle qui est maintenue à 40° ou 60° selon le monoalcane ou le chlorure d'acide employé.

b) réactions thermiques (sans irradiation visible ou U.V.)

Nous prendrons comme exemple l'action du tétrachlorure de carbone sur le tétrapropyldisilane.

Cette expérience a été effectuée avec le même montage que précédemment, l'appareil étant placé dans l'obscurité.

$Pr_4Si_2H_2$	:	5,75 g	(0,025 mole)
CCl_4 anhydre	:	15 g	(0,1 mole)

Le tétrachlorure de carbone a été initialement séché puis distillé, dans l'obscurité, avant l'emploi.

Nous chauffons pendant 5 h. le mélange de réactifs, au reflux du tétrachlorure de carbone. Après refroidissement, une chromatographie sur une prise du milieu réactionnel montre à côté de traces de tétrapropyl-1,1,2,2 disilane n'ayant pas réagi, deux pics importants dont le premier correspond au produit de monosubstitution et le second au tétrapropyldichloro-1,2 disilane.

Nous distillons le mélange après avoir tiré sous vide et récupéré les fractions légères (CCl_4 excès et $HCCl_3$).

a) 87-95°	p = 0,5 mmHg	12,5 g
b) résidus		1,1 g

Nous n'avons pas décelé la présence de méthane ni de chlorure de méthyle.

La fraction a) (m = 12,5 g) présente en chromatographie des traces du disilane de départ et deux pics (rapport 60/40). Le premier (60 %) semble correspondre au produit de monosubstitution, et le deuxième (40 %) au tétrapropyldichloro-1,2 disilane.

Le spectre IR de cette fraction présente à 2100 cm^{-1} une bande

importante ν(Si-H) que la seule présence de traces du disilane de départ ne peut expliquer.

Par chromatographie préparative, nous avons obtenu séparément les produits de la fraction a) et constaté que la bande ν(Si-H) apparue en infrarouge provenait du premier composé dont les caractéristiques sont celles du chloro-2 tétrapropyl-1,1,2,2 disilane.

$HPr_2Si\text{-}SiClPr_2$

E = 88/0,5 $\qquad n_D^{20} = 1,421 \qquad d_4^{20} = 0,890$

Le spectre IR (fig. 13) présente une bande attribuable à la vibration ν(SiH) à 2094 cm^{-1}. A 885 et 835 cm^{-1}, nous observons les bandes dues respectivement aux vibrations δ(SiH) et γ(SiH). De plus à 504 cm^{-1}, nous trouvons la vibration ν(SiCl).

Le spectre R.M.N. (fig. 14) présente, à 3,80 ppm, un quintet attribuable au proton lié au silicium, couplé avec les CH_2 des groupes propyles (J = 3,9 Hz). L'intégration donne bien un rapport de 1 à 28.

c) Irradiation à t = 15°

Nous allons prendre l'exemple de l'action du tétrachlorure de carbone sur le tétrapropyldisilane.

- Action de CCl_4 sur $HPr_2Si\text{-}SiPr_2H$

Entre les deux enveloppes, nous faisons passer du méthanol de façon à maintenir la température du milieu réactionnel à 15°C. Une expérience faite par ailleurs, en maintenant les deux réactifs à cette température pendant 4 heures dans l'obscurité, nous a montré qu'il n'y avait pas de réaction.

$Pr_4Si_2H_2$	:	5,75 g (0,025 mole)
CCl_4 anhydre	:	15,0 g (0,1 mole)

Nous irradions pendant 4 heures. Une chromatographie faite sur une

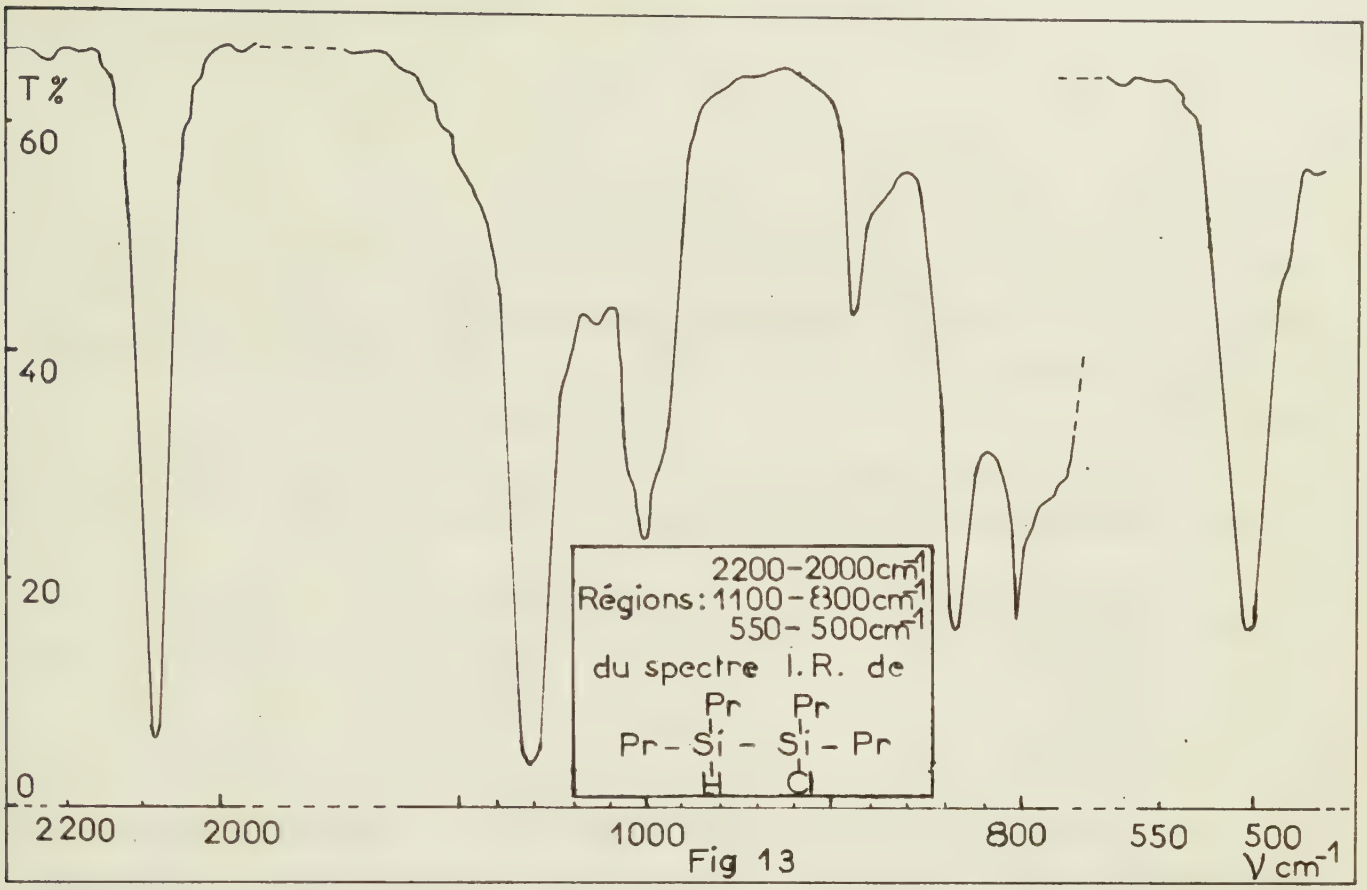

T %
60
40
20
0
2200
2000
1000
800
550
500
ν cm⁻¹
2200-2000cm⁻¹
Régions: 1100-800cm⁻¹
550-500cm⁻¹
du spectre I.R. de
Pr Pr
Pr-Si-Si-Pr
H Cl

Fig 13

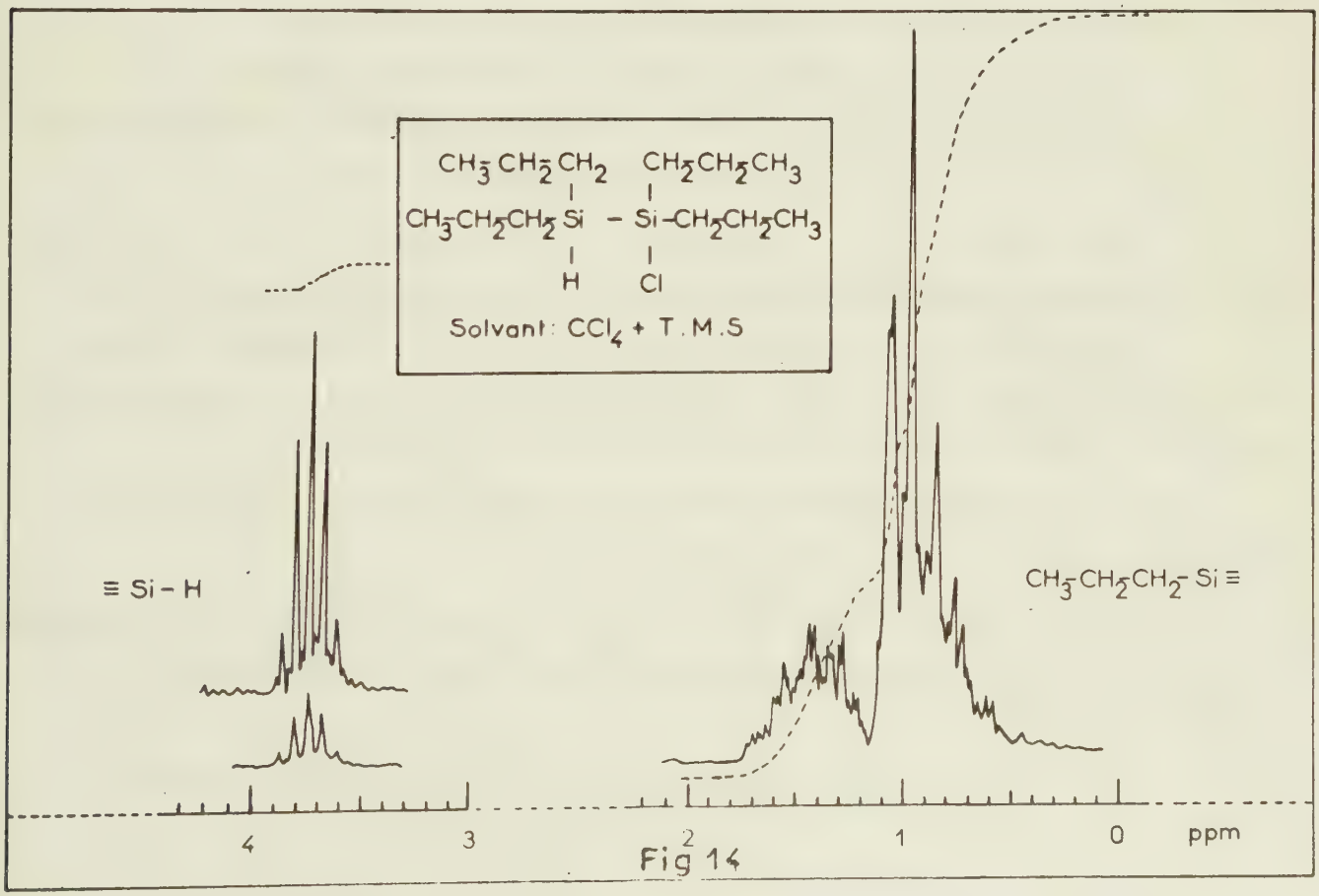

CH₃-CH₂-CH₂ CH₂-CH₂-CH₃
CH₃-CH₂-CH₂-Si - Si-CH₂-CH₂-CH₃
H Cl
Solvant: CCl₄ + T.M.S
≡ Si-H
CH₃-CH₂-CH₂-Si ≡
4
3
2
1
0
ppm

Fig 14

prise d'essai du milieu présente alors, après les pics des deux produits légers, deux pics dont les proportions sont sensiblement égales à 60 % pour le premier, 40 % pour le second, ce dernier correspondant au tétrapropyldichloro-1,2 disilane déjà préparé.

Les fractions légères ont été évaporées sous vide et recueillies dans un piège plongé dans un bain d'acétone-neige carbonique, puis nous avons obtenu :

a) jusqu'à 87°	p = 0,5 mmHg	0,6 g
b) 87-89°	p = 0,5 mmHg	3,2 g
c) 89-95°	p = 0,5 mmHg	2,0 g
d) résidus		0,8 g

La fraction piégée est formée de tétrachlorure de carbone, de chloroforme et de traces de chlorure de méthylène. Nous n'avons pas décelé la présence de chlorure de méthyle ni de méthane au cours de la réaction.

La fraction b) (m = 3,2 g) présente en chromatographie deux pics (proportions 90/10). Le premier (90 %) correspond au produit de monosubstitution le deuxième (10 %) correspond au tétrapropyldichloro-1,2 disilane.

La fraction c) (m = 2,0 g) donne en chromatographie deux pics identiques à ceux de la fraction b), mais dans des proportions différentes (20/80).

Une chromatographie préparative des fractions b) et c) nous a donné les deux composés à l'état pur, ce qui nous a permis d'établir les caractéristiques du chloro-2 tétrapropyl-1,1,2,2 disilane, $HPr_2Si\text{-}SiPr_2Cl$.

Les spectres IR et RMN sont superposables à ceux du produit obtenu lors de la réaction effectuée par chauffage.

Toutes les autres irradiations, en maintenant le milieu à la température de 15°, ont été effectuées de la même manière quel que soit le disilane ou les composés halogénés.

Les analyses et les principales caractéristiques de ces produits

sont rassemblées dans les tableaux XCII, XCIII et XCIV.

d) cinétiques d'halogénation

α) Mode opératoire

Nous avons employé l'enceinte décrite précédemment (fig. 12, page 293).

Tous les produits ont été dégazés avant réaction ; celle-ci est effectuée sous atmosphère d'argon.

Au bout de 3 heures de réaction, 40 à 70 % du tétraaryldisilane a réagi. Le mélange avant et après réaction est dosé par CPV en utilisant des colonnes de silicone SE30 à 5 % sur chromosorb W ; température du four : 200°, des chambres d'injection et de détection : 250° ; (détecteur catharomètre). Les dosages sont effectués en prenant des mélanges témoins.

Prenons comme exemple la réaction compétitive entre $H(p\text{-}MeOC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}MeOC_6H_4)_2H$ et $HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$:

Composés	Quantités initiales	Quantités finales
$H(p\text{-}MeOC_6H_4)_2Si\text{-}Si(p\text{-}MeOC_6H_4)_2H$	9,97 mole $(SiH)_i$	2,71 mole $(SiH)_f$
$HPh_2Si\text{-}SiPh_2H$	9,95 mole $(Si'H)_i$	3,68 mole $(Si'H)_f$

d'où $$\frac{\log (SiH)_i/(SiH)_f}{\log (Si'H)_i/(Si'H)_f} = 1,3055 = \frac{k}{k_o}$$

Les cinétiques sont calculées en prenant le tétraphényl-1,1,2,2 disilane comme produit de référence.

TABLEAU XCII

Analyses des hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes préparés

N°	Hydrogéno-1 halogéno-2 disilane	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :			
			C	H	Si	X
1	$Me_2Si(H)-SiMe_2(Cl)$	152,8	31,44 31,38	8,57 8,51	36,77 36,65	23,21 23,12
2	$Et_2Si(H)-SiEt_2(Cl)$	208,9	46,00 46,15	10,13 10,11	26,89 26,85	16,97 15,55
3	$Pr_2Si(H)-SiPr_2(Cl)$	265,0	54,39 53,17	11,03 12,98	21,20 21,47	13,38 13,37
4	$Me_2Si(H)-SiMePh(Cl)$	214,9	50,31 50,27	7,04 7,04	26,15 26,13	16,50 16,45
5	$Me_2Si(H)-SiPh_2(Cl)$	276,9	60,72 60,35	6,19 6,10	20,29 20,21	12,81 12,74
6	$MePhSi(H)-SiPhMe(Cl)$	276,9	60,72 60,31	6,19 6,10	20,29 20,30	12,81 12,80
7	$MePhSi(H)-SiPh_2(Cl)$	338,98	67,32 67,21	5,65 5,63	16,57 16,61	10,46 10,30
8	$Me_2Si(H)-SiMe_2(Br)$	197,24	24,36 24,27	6,64 6,56	28,48 28,23	49,52 48,14

TABLEAU XCIII

Analyses des hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes préparés

N°	Hydrogéno-1 halogéno-2 disilane	M théorique	Analyse Calc. % : Tr.			
			C	H	Si	X
1	$Ph_2Si(H)-Si(Cl)Ph_2$	401,1	71,88 71,63	5,28 5,16	14,00 13,88	8,84 8,76
2	$(p\text{-}MeOC_6H_4)_2Si(H)-Si(Cl)(p\text{-}MeOC_6H_4)_2$	521,2	64,53 64,25	5,61 5,67	10,78 10,71	6,80 6,73
3	$(p\text{-}MeC_6H_4)_2Si(H)-Si(Cl)(p\text{-}MeC_6H_4)_2$	457,2	73,56 73,50	6,39 6,32	12,29 12,25	7,75 7,71
4	$(p\text{-}FC_6H_4)_2Si(H)-Si(Cl)(p\text{-}FC_6H_4)_2$	473,0	60,94 60,78	3,62 3,57	11,88 11,64	
5	$(m\text{-}MeC_6H_4)_2Si(H)-Si(Cl)(m\text{-}MeC_6H_4)_2$	457,2	73,56 73,45	6,39 6,35	12,29 12,25	7,75 7,73
6	$(m\text{-}MeOC_6H_4)_2Si(H)-Si(Cl)(m\text{-}MeOC_6H_4)_2$	521,2	64,53 64,35	5,61 5,59	10,78 10,83	6,80 6,78
7	$(p\text{-}ClC_6H_4)_2Si(H)-Si(Cl)(p\text{-}ClC_6H_4)_2$	538,8	53,50 53,47	3,18 3,16	10,42 10,49	
8	$(p\text{-}BrC_6H_4)_2Si(H)-Si(Cl)(p\text{-}BrC_6H_4)_2$	716,6	40,22 40,04	2,39 2,35	7,84 7,79	44,60 44,48
9	$(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2Si(H)-Si(Cl)(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2$	673,1	49,97 49,76	2,55 2,50	8,35 8,31	
10	$(m\text{-}ClC_6H_4)_2Si(H)-Si(Cl)(m\text{-}ClC_6H_4)_2$	538,8	53,50 53,17	3,18 3,12	10,42 10,25	32,10 31,46

TABLEAU XCIV

Caractéristiques principales des hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes synthétisés

N°	Hydrogéno-1 halogéno-2 disilane	E°/mm Hg	F	n_D^{20}	ν(SiH) cm^{-1}	δH Si ppm
1	$HMe_2Si-SiClMe_2$	100/760		1,4401	2110	3,90
2	$HMe_2Si-SiBrMe_2$	138/760		1,4737	2108	3,89
3	$HEt_2Si-SiClEt_2$	99/25		1,4589	2096	3,65
4	$HPr_2Si-SiClPr_2$	88/0,5		1,4721	2094	3,80
5	$HPr_2Si-SiBrPr_2$	103/0,6		1,4853	2093	3,80
6	HMePhSi-SiClPhMe	125/1		1,5696	2109	4,63
7	$HMe_2Si-SiClPhMe$	104/25		1,5279	2106	3,92
8	$HMe_2Si-SiClPh_2$	120/1		1,5714	2108	4,25
9	$HMePhSi-SiClPh_2$	-	45	-	2112	4,89
10	$HPh_2Si-SiClPh_2$	-	93	-	2116	5,25

Dans le tableau XCV sont rassemblés les résultats relatifs à ces cinétiques.

β) Essai de réaction d'échange entre $DPh_2Si-SiPh_2D$ (I) et $H(p\text{-}MeC_6H_4)_2Si-Si(p\text{-}MeC_6H_4)_2H$ (II)

$DPh_2Si-SiPh_2D$ (I) (0,01 mole)
$H(p\text{-}MeC_6H_4)_2Si-Si(p\text{-}MeC_6H_4)_2H$ (II) (0,01 mole)

On irradie selon les conditions habituelles les deux disilanes sans dérivé halogéné.

Après irradiation, on retrouve et sépare par CPV préparative les deux disilanes de départ.

Absence de bande ν(SiH) à 2100 cm^{-1} pour (I) et absence de bande ν(SiD) à 1520 cm^{-1} pour (II).

γ) calcul de la droite de corrélation

$x = \sigma$ de HAMMETT $\qquad y = \log \frac{k}{k_o}$

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n} = 0,1158 \qquad \bar{y} = \frac{\Sigma y}{n} = 0,430$$

$\bar{y} = 0,430$

$$v = \frac{\Sigma(x-\bar{x})\ (y-\bar{y})}{\Sigma(x-\bar{x})^2} = -0,4305$$

$y = 0,430 - 0,4305\ (\sigma - 0,1158)$

$y = 0,430\ \sigma - 0,061$

δ) calcul du coefficient de corrélation

$$\frac{\Sigma(x-\bar{x})\ (y-\bar{y})}{\sqrt{\Sigma(x-\bar{x})^2\ \Sigma(y-\bar{y})^2}} = 0,993$$

TABLEAU XCV

Calcul de la droite de corrélation

Substituant	10 x	10 y	$x - \bar{x}$	$y - \bar{y}$	$(x-\bar{x})^2$	$(y-\bar{y})^2$	$(x-\bar{x})(y-\bar{y})$
p-CF_3	5,40	-2,23	4,24	-1,79	17,9776	3,2041	-7,5896
	5,40	-2,41	4,24	-1,97	17,9776	3,8809	-8,3528
m-Cl	3,73	-1,33	2,57	-0,89	6,6049	0,7921	-2,2873
	3,73	-1,48	2,57	-1,04	6,6049	1,0816	-2,6728
p-Br	2,32	-0,87	1,16	-0,43	1,3456	0,1849	-0,4988
	2,32	-1,11	1,16	-0,67	1,3456	0,4489	-0,7772
p-Cl	2,27	-0,87	1,11	-0,43	1,2321	0,1849	-0,4773
	2,27	-1,02	1,11	-0,58	1,2321	0,3364	-0,64338
m-MeO	1,15	-0,31	-0,01	0,13	0,0001	0,0169	-0,0013
	1,15	-0,43	-0,01	0,01	0,0001	0,0001	-0,0001
p-F	0,62	-0,21	-0,54	0,23	0,0529	0,0529	-0,1242
	0,62	-0,46	-0,54	-0,02	0,0004	0,0004	+0,0108
m-Me	0,69	0,25	-1,85	0,69	0,4761	0,4761	-1,2765
	0,69	0,51	-1,85	0,95	0,9025	0,9025	-1,7575
p-Me	1,70	0,73	-2,86	1,17	1,3689	1,3689	-3,3462
	1,70	1,00	-2,86	1,44	2,0736	2,0736	-4,1134
p-MeO	2,68	1,16	-3,84	1,60	2,5600	2,5600	-6,1440
	2,68	1,19	-3,84	1,63	2,6569	2,6569	-6,2592
	Σ_x:20,84	Σ_y:-7,89	Σ:0,04	Σ:0,03	Σ:107,5992	Σ:20,2221	Σ:-46,3162

ε) calcul de la variance

T A B L E A U XCVI

Calcul de la variance du système ; détermination de l'erreur

Origine de la variance	Σ des carrés	degré de liberté	carrés moyens
Régression $\frac{\Sigma(y-\bar{y})\ (x-\bar{x})}{(x-\bar{x})^2}$	$\frac{2145,19038244}{107,5992}$	1	$n\sigma_A^2 + \sigma_R^2 = 1,9937$
Résidu	0,02853	N-1 = 17	$\sigma_R^2 = 0,0017$
Total $\Sigma(y-\bar{y})^2$	2,02221	N = 18	

$18\sigma_A^2 = 1,992$ $\qquad$ $\sigma_A^2 = 0,110$ $\qquad$ $\sigma_T^2 = 0,0133$

$\sigma_R = 0,0133$ $\qquad$ $t_{16} = 2,12$ $\qquad$ $t\sigma_R = 0,028$

erreur : ± 0,028

e) effets isotopiques

Le rapport des constantes de vitesse peut s'écrire :

$$\frac{k_H}{k_D} = e^{1/2\ kc\ (\nu_H - \nu_D)N/RT}\ ,$$

dans la mesure où l'on suppose que 1°) la différence entre les énergies d'activation du composé hydrogéné et de son homologue deutérié est négligeable et que 2°) la différence entre les énergies des liaisons Si-H et Si-D varie comme la différence entre leurs énergie de vibration.

Or, dans les dihydrogéno-1,2 disilanes, nous trouvons une différence $\nu_{SiH} - \nu_{SiD} = 576\ cm^{-1}$ d'où k_H/k_D théorique = 3,9 ; expérimentalement nous trouvons à 15° $k_H/k_D = 1,9 \pm 0,16$.

CHAPITRE II

HYDROGENO-1 ALCOXY-2 ET DIALCOXY-1,2 DISILANES ; DIOXA-1,4 DISILA-2,3 CYCLOALCANES

I - ACTION DES ALCOOLS SUR LES HYDROGENO-1 CHLORO-2 DISILANES

Nous prendrons l'exemple de la réaction du méthanol sur le tétraméthyl-1,1,2,2 chloro-2 disilane.

$HMe_2Si-SiClMe_2$	:	7,9 g (0,05 mole)
MeOH	:	1,6 g (0,05 mole)
Et_3N	:	20 g

Nous opérons dans un ballon de Grignard de 250 cm^3, muni d'un agitateur à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à la fois à une colonne de chlorure de calcium et à l'ampoule à brome.

Nous plaçons l'hydrogéno-1 chloro-2 disilane avec 10 g de triéthylamine dans le ballon. Puis, après avoir effectué un balayage d'argon, nous additionnons goutte à goutte le mélange méthanol/triéthylamine. Durant toute l'addition, nous refroidissons le ballon en le plaçant dans un bain d'eau glacée.

L'addition terminée, nous enlevons le bain et maintenons l'agitation pendant une heure à température ordinaire.

Puis nous essorons le chlorhydrate de triéthylamine formé.

Après avoir distillé la triéthylamine en excès, nous obtenons 3,1 g de $HMe_2Si-SiMe_2OMe$.

Rdt : 41 % n_D^{20} : 1,4290

Le spectre infrarouge présente une bande attribuable à la vibration ν(SiH) à 2099 cm^{-1}.

Le spectre RMN présente à 3,80 ppm un heptet attribuable au proton

lié à l'atome de silicium couplé avec les deux groupes méthyles placés sur ce même atome de silicium (δ = 3,9 Hz).

Toutes les autres réactions ont été effectuées d'une manière identique.

Les analyses et les principales caractéristiques des hydrogéno-1 alcoxy-2 disilanes ainsi synthétisés sont rassemblées dans le tableau XCVII.

T A B L E A U XCVII

Caractéristiques principales et analyses des hydrogéno-1 alcoxy-2 disilanes

N°	Hydrogéno-1 alcoxy-2 disilane	E/mmHg	n_D^{20}	δ(SiH) ppm	ν(SiH) cm^{-1}	ν(CO) cm^{-1}	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :		
								C	H	Si
1	$HMe_2Si-Si(OMe)Me_2$	120/760	1,4290	3,82	2104	1090	148,4	40,48 39,97	10,87 10,79	37,86 38,01
2	$HMe_2Si-Si(OEt)Me_2$	130/760	1,4310	3,81	2103	1076	162,4	44,38 44,22	11,17 11,13	34,60 34,78
3	$HPr_2Si-Si(OMe)Pr_2$	94/1	1,4588	3,72	2092	1080	260,6	59,92 59,70	12,38 12,34	21,56 21,62
4	$HPr_2Si-Si(OEt)Pr_2$	105/1	1,4616	3,72	2091	1075	274,6	61,23 61,18	12,48 12,45	20,46 20,52

II - PREPARATION DE DIALCOXY-1,2 DISILANES

Prenons l'exemple de l'action du méthanol sur le tétraméthyl-dichloro-1,2 disilane.

$Me_4Si_2Cl_2$	:	5,6 g (0,03 mole)
MeOH absolu	:	2,0 g (0,06 mole)
Et_3N anhydre	:	20,0 g (0,2 mole)

Dans un ballon de Grignard de 250 cm^3 muni d'un agitateur à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant relié à la fois à une colonne de chlorure de calcium et à l'ampoule à brome, nous plaçons le tétraméthyldichloro-1,2 disilane avec 10 g de triéthylamine qui sert de solvant et qui fixe HCl libéré par la réaction. Après avoir placé le ballon dans un bain d'eau glacée et effectué un balayage d'argon dans le montage, nous additionnons goutte à goutte, par l'intermédiaire de l'ampoule à brome, un mélange contenant le reste de la triéthylamine et le méthanol.

L'addition terminée, nous enlevons le bain glacé et maintenons l'agitation à température ordinaire pendant 5 heures. Puis nous essorons le chlorhydrate de triéthylamine formé. Ce dernier est soigneusement rincé avec du benzène anhydre. Le filtrat est ensuite distillé.

Une première distillation nous permet d'enlever le benzène et une partie importante de la triéthylamine en excès dans le milieu. Nous avons précipitation encore d'un peu de chlorhydrate que nous filtrons à nouveau, à froid et sous argon, avant de poursuivre la distillation du produit.

Nous obtenons ainsi 3,7 g de tétraméthyldiméthoxy-1,2 disilane.

$$Me_2Si(MeO)-Si(OMe)Me_2$$

E = 54/25 $\qquad n_D^{20} = 1,4299 \qquad d_4^{20} = 0,887$

Le spectre infrarouge présente à 1080 cm^{-1} une bande attribuable à ν_a(Si-O-C).

T A B L E A U XCVIII

Caractéristiques principales et analyses de dialcoxy-1,2 disilanes

N°	Composé	E/mmHg	n_D^{20}	Rdt %	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. : C	H	Si
1	$Me_2(MeO)Si-Si(OMe)Me_2$	53/25	1,4299	70	178,4	40,40 40,21	10,17 10,13	31,49 31,62
2	$Me_2(EtO)Si-Si(OEt)Me_2$	75/25	1,4122	72	206,4	46,54 46,35	10,74 10,69	27,21 27,38
3	$Et_2(MeO)Si-Si(OEt)Et_2$	100/25	1,4328	73	234,5	51,22 50,93	11,18 11,16	23,96 24,12
4	$Et_2(EtO)Si-Si(OEt)Et_2$	130/25	1,4437	73	262,6	54,90 54,55	11,52 11,47	21,40 21,53
5	$Pr_2(MeO)Si-Si(OMe)Pr_2$	103/1	1,4550	75	290,6	57,86 57,72	11,79 11,74	19,33 19,47
6	$Pr_2(EtO)Si-Si(OEt)Pr_2$	105/0,4	1,4550	76	318,7	60,31 60,18	12,02 11,96	17,63 17,69
7	$Ph_2(MeO)Si-Si(OMe)Ph_2$	(F = 162)	-	78	426,7	73,19 72,94	6,14 6,08	13,17 13,28
8	$Ph_2(EtO)Si-Si(OEt)Ph_2$	(F = 158)	-	78	454,7	73,96 73,59	6,65 6,59	12,35 12,11

III - CONDENSATION DES DIOLS AVEC DES DICHLORO-1,2 DISILANES; OBTENTION DE DIOXA-1,4 DISILA-2,3 CYCLOALCANES

Nous avons toujours effectué la condensation par addition lente du dérivé dichloré sur un mélange constitué d'une base tertiaire, de pinacol et de solvant.

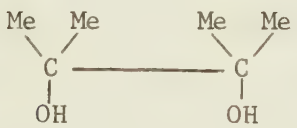
L'appareil utilisé est constitué par un ballon de Grignard de 250 cm^3 muni d'un agitateur à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant dont l'extrémité supérieure est reliée par l'intermédiaire d'un tube en T d'une part à la partie supérieure de l'ampoule à brome, d'autre part à une colonne de chlorure de calcium.

Les produits chlorosiliciés employés s'hydrolisant facilement, nous avons toujours soigneusement veillé à manipuler en l'absence de l'humidité atmosphérique.

Nous allons prendre trois exemples illustrant ce type de réaction.

A - Condensation du diméthyl-2,3 dihydroxy-2,3 butane (pinacol) sur le tétraméthyldichloro-1,2 disilane.

$Me_4Si_2Cl_2$: 9,3 g (0,05 mole)



: 5,9 g (0,05 mole)

Et_3N : 11 g (0,1 mole)

Ether anhydre : 50 cm^3

La triéthylamine et le pinacol dissous dans 40 cm^3 d'éther anhydre sont versés dans le ballon. En agitant, nous ajoutons, goutte à goutte, le composé dichloré dissous dans 10 cm^3 d'éther. Le mélange est ensuite chauffé au reflux pendant 4 heures.

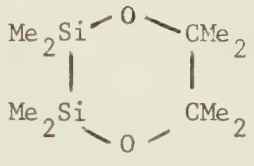
Après refroidissement, nous ajoutons 20 cm^3 d'éther, agitons, puis essorons le chlorhydrate de triéthylamine formé. Ce dernier est soigneusement rincé à l'éther, puis le filtrat est distillé.

Après avoir éliminé l'éther sous pression atmosphérique, nous continuons la distillation sous pression réduite :

a) 92-93°	p = 23 mmHg	8,4 g
b) résidus		1,0 g

La chromatographie de cette fraction n'a pu être réalisée; cependant,le produit ayant distillé à température fixe, il est probable que nous sommes en présence d'un produit pur pouvant correspondre à l'hétérocycle monomère.

Caractéristiques



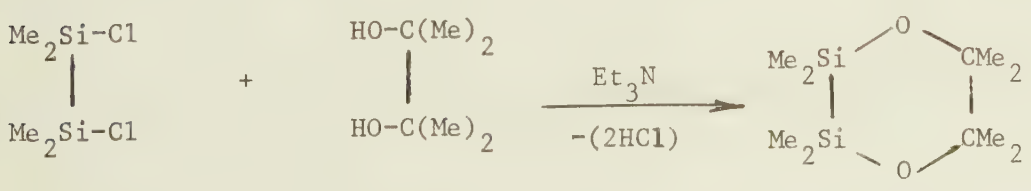
E = 93°/23 n_D^{20} = 1,4571 d_4^{20} = 0,923

Masse moléculaire déterminée par spectrométrie de masse m/e : 232.

Le spectre infrarouge ne présente pas dans la région de 3000-4000 cm^{-1} de bande d'absorption correspondant au vibrateur -OH. Cette fraction ne contient donc pas de trace de molécule hydroxylée.

A 1151, 1023, 992 et 825 cm^{-1}, on trouve les bandes caractéristiques de ce type de cycle à six chaînons.

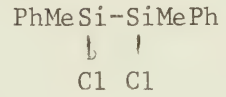
L'analyse et les caractéristiques du produit obtenu par condensation du pinacol sur le tétraméthyldichloro-1,2 disilane sont compatibles avec la structure hétérocycle (III) dont la formation peut être schématisée par :



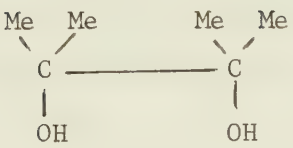
(I) (II) (III)

Rdt : 72 %

B - Condensation avec le diméthyl-1,2 diphényl-1,2 dichlorodisilane



$Ph_2Me_2Si_2Cl_2$: 6,2 g (0,02 mole)



: 2,36 g(0,02 mole)

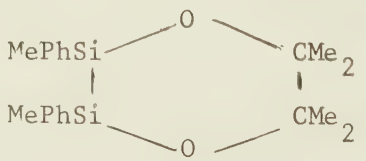
Et_3N : 4,4 g (0,01 mole)

Ether anhydre : 30 cm^3

Nous ajoutons à température ambiante, goutte à goutte, le composé chlorosilicié dissous dans 10 cm^3 d'éther anhydre, dans le ballon contenant la triéthylamine et le pinacol dissous dans 20 cm^3 d'éther. L'addition terminée, nous chauffons au reflux pendant 4 heures.

Après refroidissement, nous essorons le chlorhydrate formé et le lavons à l'éther anhydre. Le filtrat est ensuite distillé.

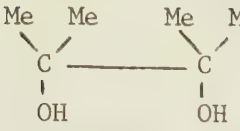
La fraction légère, constituée par le solvant, est distillée sous pression atmosphérique, puis on récupère 4,8 g d'hexaméthyl-2,2,3,3,5,6 diphényl-5,6 dioxa-1,4 disila-5,6 cyclohexane (B_1).



(B_1)

Rdt : 68 % E : 164/1 n_D^{20} : 1,5502 d_4^{20} : 1,058

C - Cas du tétraphényldichloro-1,2 disilane

$Ph_4Si_2Cl_2$	: 3,25 g	(0,0075 mole)
	: 0,9 g	(0,0075 mole)
Et_3N	: 2,0 g	(0,02 mole)
Benzène anhydre	: 35 cm^3	

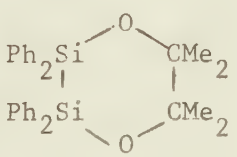
Le tétraphényldichlorodisilane (solide) est dissous dans 15 cm^3 de benzène ; cette solution est additionnée lentement, à température ordinaire, au mélange comprenant le pinacol, la triéthylamine et 20 cm^3 de benzène. L'addition terminée, nous chauffons au reflux du benzène pendant 5 heures.

Le chlorhydrate formé est essoré à froid, puis lavé au benzène anhydre. Le filtrat obtenu est distillé sous pression ordinaire pour enlever le solvant. Un nouvel essorage est nécessaire pour éliminer du chlorhydrate encore présent dans le milieu. Les dernières traces de benzène sont éliminées sous vide ; nous obtenons alors un solide jaunâtre.

Ce solide est repris par de l'éther de pétrole léger et nous obtenons un produit de point de fusion 170°.

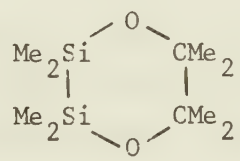
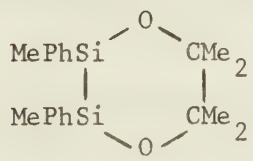
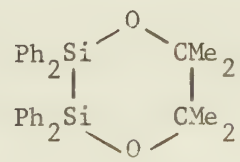
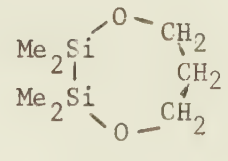
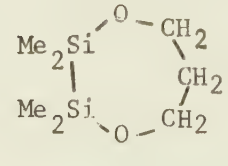
Le spectre infrarouge de ce produit, mis en suspension dans le nujol, ne présente pas dans la région des 3000-4000 cm^{-1} de bande attribuable au vibrateur OH. Dans la région 800 à 900 cm^{-1}, on trouve les bandes caractéristiques du cycle à six chaînons.

Les données précédentes sont en accord avec la structure hétérocyclique.



T A B L E A U XCIX

Analyse des cyclodialcoxy-1,4 disilanes synthétisés

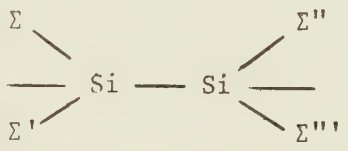
N°	Cyclodialcoxydisilane	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :		
			C	H	Si
1		232,1	51,71 51,64	10,34 10,27	24,14 24,07
2		356,2	66,26 67,36	7,83 7,81	15,90 15,75
3		480,0	75,00 74,66	6,66 6,73	11,66 12,13
4		190,4	44,16 44,59	9,53 9,50	29,51 29,58
5		218,5	49,48 48,51	10,15 10,19	25,72 25,34

TROISIEME PARTIE

PREPARATION ET ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DE DISILANES TETRAFONCTIONNELS

INTRODUCTION

Nous examinerons, dans cette troisième partie, la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques de disilanes dont la formule générale peut s'écrire :



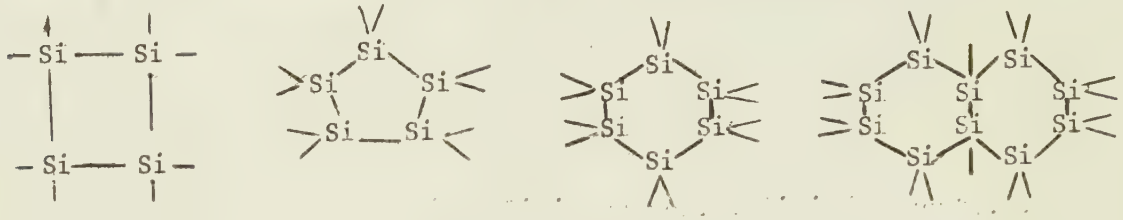
où Σ, Σ' , Σ" , et Σ"' représentent des substituants liés aux atomes de silicium par un atome autre que du carbone comme c'est le cas lorsqu'il s'agit pour le substituant considéré d'hydrogène, de chlore, de brome ou de groupes alcoxy...

Pour simplifier, nous avons attribué à ces disilanes le qualificatif de tétrafonctionnels.

Parmi ces composés on avait déjà préparé quelques dérivés linéaires tels que : $H_2MeSi\text{-}SiMeH_2$ (229) , $Me(RO)_2Si\text{-}Si(OR)_2Me$ (108) (111) , $Me(NH_2)_2Si\text{-}Si(NH_2)_2Me$ (237) .

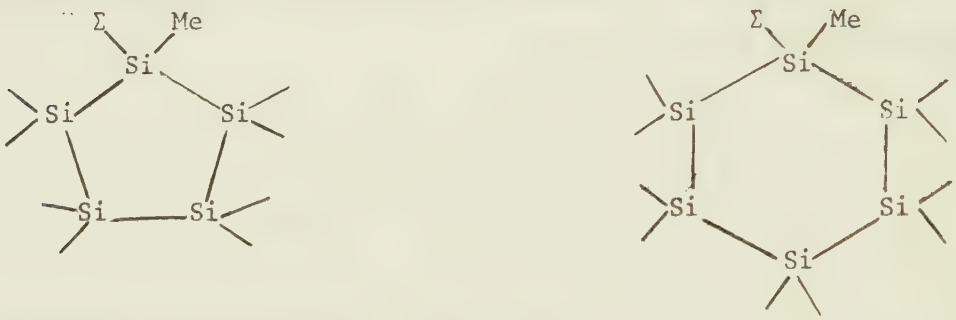
A part ces disilanes, on connaissait, en dehors de nombreux polysilanes linéaires (3) (4)à plus forte condensation en atomes de silicium, des cyclopolysilanes de types suivants :

- tout d'abord, des cyclotétrasilanes (190), (192), (258) pentasilanes (259) (260) ou hexasilanes (56) (260) non fonctionnels



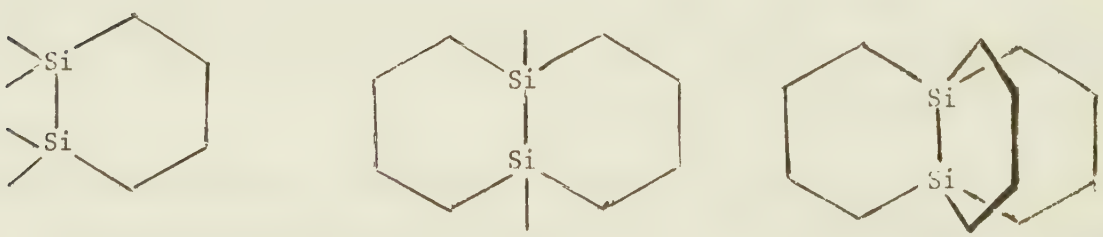
(Les liaisons non explicitées sont des liaisons Si-C)

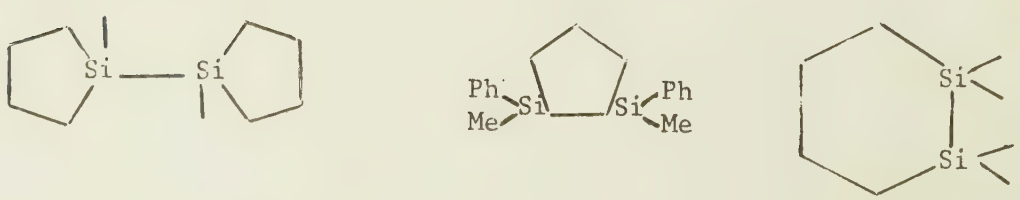
et des cyclopolysilanes de la forme (263) (264)



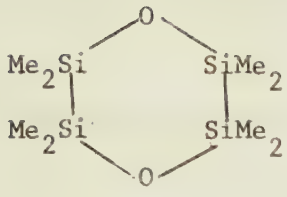
(Σ = Cl, OEt)

Récemment, K. TAMAO et M. KUMADA (265) (266) (267) (268) ont synthétisé une série de disilanes cycliques tels que :

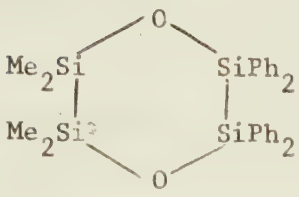




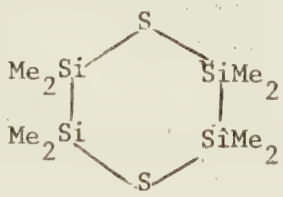
On a aussi isolé les composés cycliques suivants :

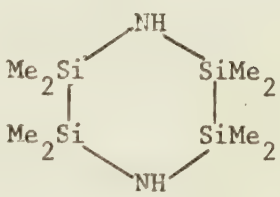


[118) (269)



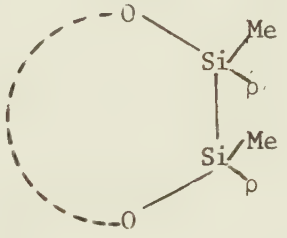
(270)





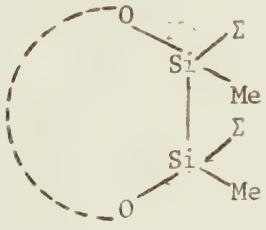
(271)

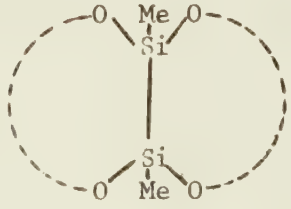
En ce qui nous concerne, nous avons mentionné à la fin de la deuxième partie, l'obtention de disilanes difonctionnels monocycliques de la forme :

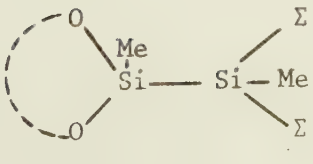


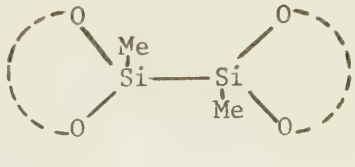
ρ = ~~Me~~, Ph

Nous allons envisager à présent la synthèse de disilanes tétrafonctionnels mono ou bicycliques de structures générales









Σ = H, OR, Cl ou Br

Pour simplifier la présentation, nous avons affecté à chaque dérivé un sigle constitué par une lettre suivie éventuellement d'un chiffre; par exemple, le cis hexaméthyl-2,3,5,5,6,6 dichloro-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexane, sera noté (H_1).

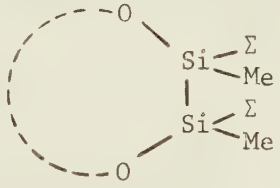
Dans le dépliant VII on trouvera la liste de ces dérivés affectés de leur sigle.

CHAPITRE PREMIER

SYNTHESE DE DISILANES TETRAFONCTIONNELS MONO ET BICYCLIQUES

I - COMPOSES MONOCYCLIQUES.

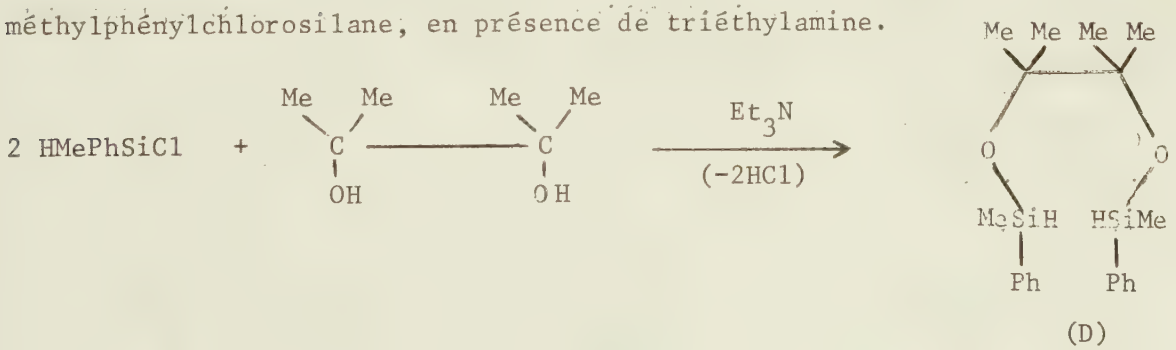
A - Dihydrogéno- ou dichloro- ou dialcoxy-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes et cycloheptanes.



1 - Dihydrogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes (F) (F_1) (F_2) et cycloheptanes (G_1) (G_2).

a) Synthèse

Nous avons tout d'abord préparé le composé (D) en faisant réagir le tétraméthyl-2,2,3,3 dihydroxy-2,3 butane (pinacol) sur le méthylphénylchlorosilane, en présence de triéthylamine.



Afin d'obtenir le composé cyclique (F) nous avons halogéné le composé (D) selon une méthode dérivée de celle de F. FEHER, P. PLICHTA

et R. GUILLERY (229).

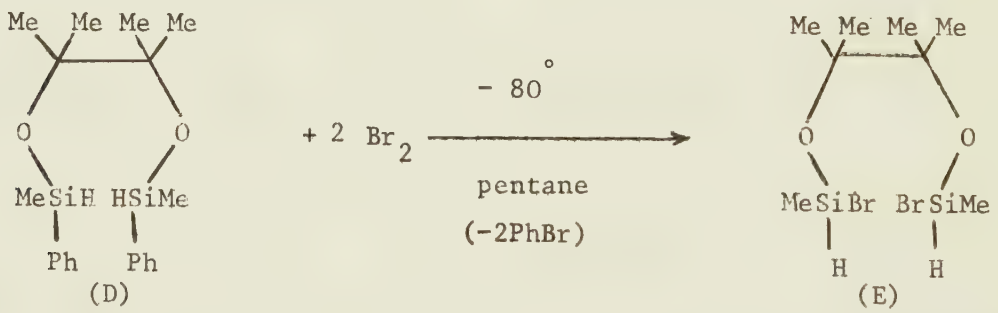
Ces auteurs ont en effet montré que l'on pouvait obtenir des halogénopolysilanes par action d'un halogène ou de HX sur des phényl-polysilanes ; ainsi dans le cas du phényl-1 trisilane :

$$H_3Si\text{-}SiH_2\text{-}SiPhH_2 + HX \xrightarrow{-80°} H_3Si\text{-}SiH_2\text{-}SiXH_2 + C_6H_6$$

X = Cl ou Br

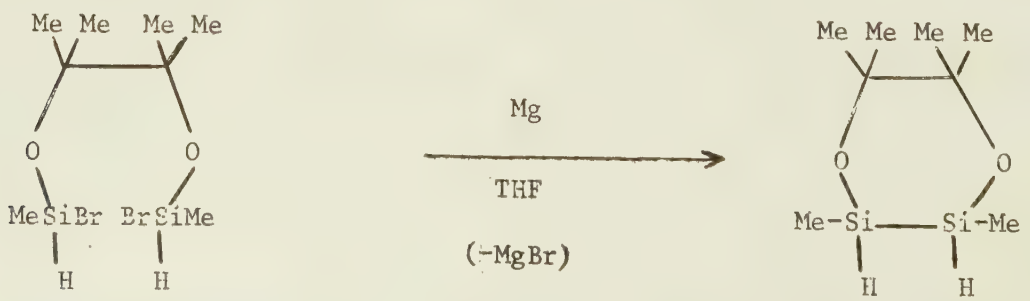
Dans notre cas, nous avons vérifié que l'on ne peut pas utiliser l'action de HBr sur le composé (D) car il intervient des scissions au niveau des liaisons Si-O-C.

Par contre, avec le brome dilué dans le pentane, à -80°, nous avons pu obtenir le composé disilicié et dibromé recherché (E) (Rdt : 45%) :



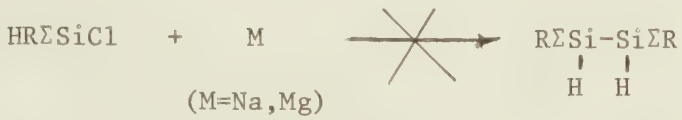
(D) (E)

Nous avons ensuite fait agir (E) sur le magnésium, selon la méthode de création de la liaison Si-Si vue dans la 2ème partie ; nous avons ainsi obtenu le disilane cyclique (F) (Rdt : 44%) :



(E) (F)

Il est à noter à ce sujet que nous n'avons pas pu synthétiser des dihydrogéno-1,2 disilanes linéaires de la forme HRΣSi-SiΣRH (où Σ = OR', OPh et F) par extension des méthodes de synthèse réalisées en présence de magnésium ou de sodium (2ème partie) :

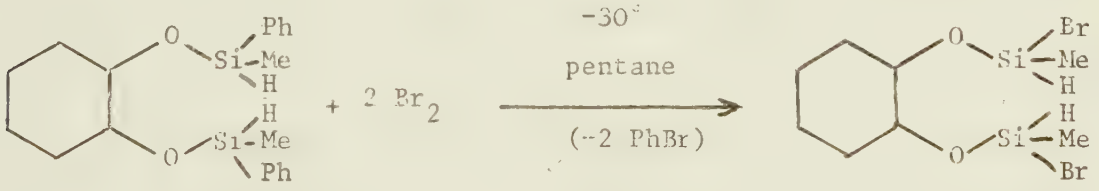


Σ = OR' , OPh , F

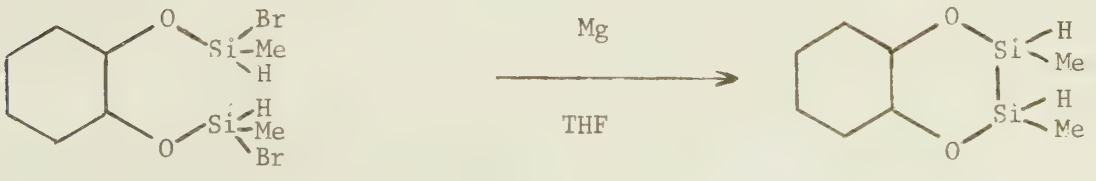
Nous avons noté seulement une réaction de dismutation conduisant à un mélange de monosilanes comme cela avait été déjà signalé (275) pour HMeSiClF en présence de sodium.

Cette réaction de dismutation semble très facile avec ces composés car nous avons remarqué qu'elle se produisait dès -10° avec le méthylfluorochlorosilane. Par contre, avec le composé (E), nous avons pu obtenir le disilane (F) recherché.

Nous avons pu étendre la synthèse précédente en partant d'autres diols α tels que le dicyclopentyl -1,1' diol-1,1', le dicyclohéxyl -1,1' diol-1,1' et le cis-cyclohexanediol-1,2 , ce qui nous a permis de préparer les dérivés intermédiaires (D_1), (D_2), (D_3), puis finalement les disilanes hétérocycliques (F_1), (F_2), et (F_3) ; ainsi par exemple :



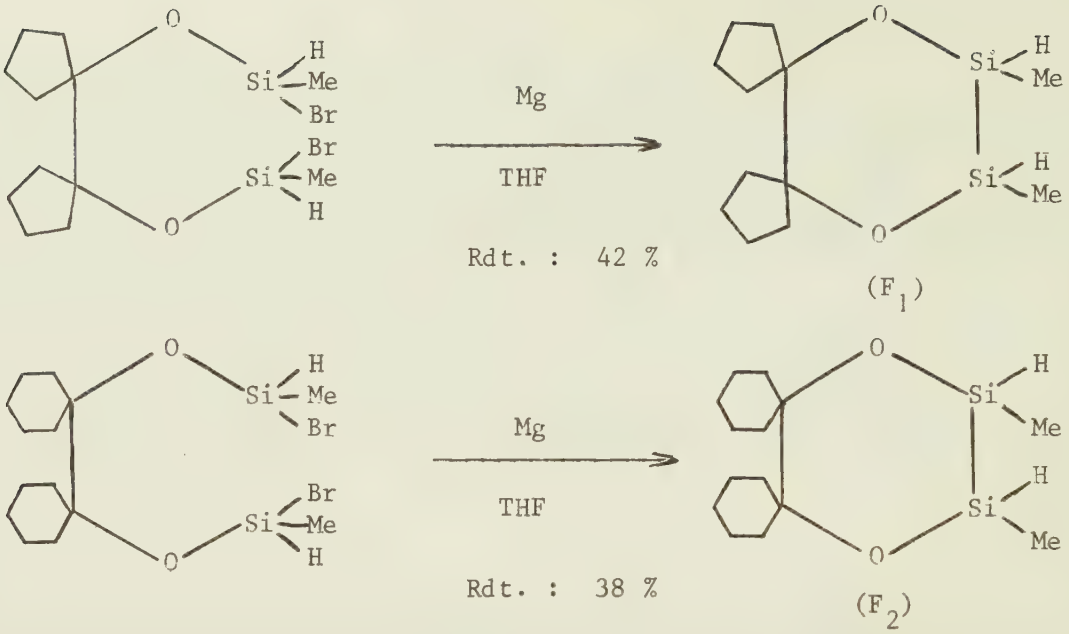
(D_3) Rdt : 45 %



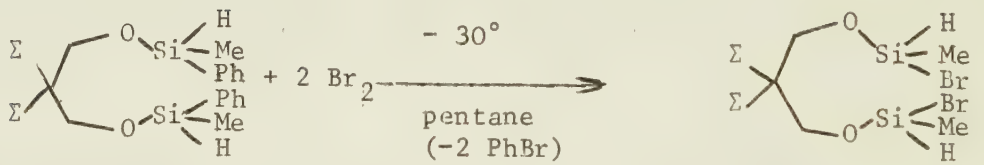
(F_3)

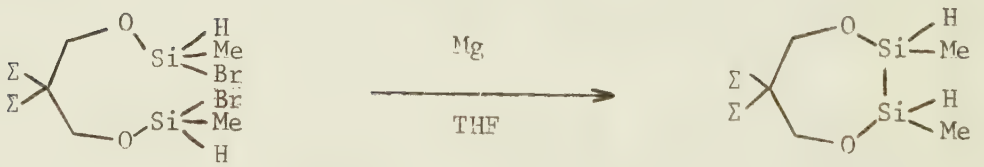
Rdt. : 43 %

De même, quand on part des deux autres diols α, on a pour dernière étape (cyclisation) :



De même les diols β peuvent conduire à des disilanes hétérocycliques, mais cette fois à sept chaînons:

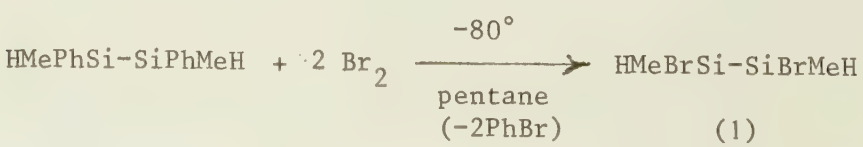




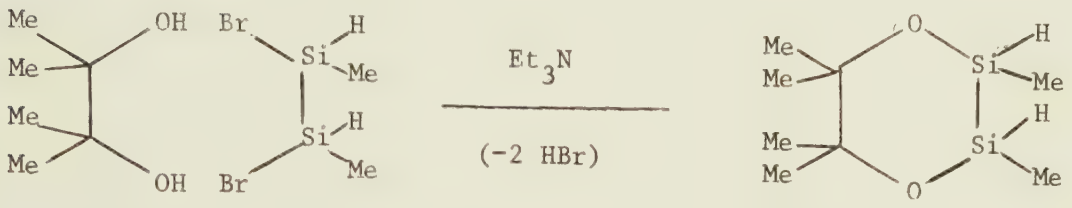
Σ = H (G_1) ou Me (G_2) Rdt. : 49 %

Etant donné la facilité de la réaction de F. FEHER et al. ([272]), nous avons aussi essayé de préparer le dihydrogéno-1,2 disilane cyclique (F) à partir des diméthyl-1,2 disilanes HMePhSi-SiPhMeH

Par réaction avec du brome, nous avons tout d'abord obtenu le disilane dibromé (1) (Rdt : 70%)



Puis, par action de (1) sur le pinacol en présence de triéthylamine, nous avons essayé d'obtenir le composé cyclique (F).



(F)

Mais au cours de cette réaction il intervient semble-t-il une scission de liaisons SiH et nous n'avons obtenu le composé (F) qu'avec de faibles rendements; de plus, il est très difficile de le séparer du mélange complexe des autres produits formés.

b) Etude physicochimique

Ces composés (F) ou (G) peuvent posséder deux isomères cis ou trans, mais nous ne sommes pas parvenu à les séparer par C.P.V; cependant, pour le composé (F), nous avons pu doser par RMN (60 MHz) les deux stéréoisomères.

En effet, le spectre RMN de deux protons des groupes SiH présente deux massifs dans le rapport 1/3. (fig.15)

Le premier est un quadruplet dédoublé, centré à 4,37 ppm, que l'on pourrait attribuer au proton équatorial de l'isomère cis.

Le second massif, plus complexe, fait apparaître un quadruplet dédoublé, à 4,06 ppm, dû probablement au proton axial de l'isomère cis et un quadruplet, centré à 3,95 ppm, provenant des protons de l'isomère trans.

Il semble donc que l'isomère trans ait des protons en position diaxiale étant donné leur déplacement chimique. Pour cet isomère, du fait de la symétrie de la molécule, les deux protons liés aux atomes de silicium sont isochrones et isogames (Q 76) et nous n'obtenons qu'un quadru-

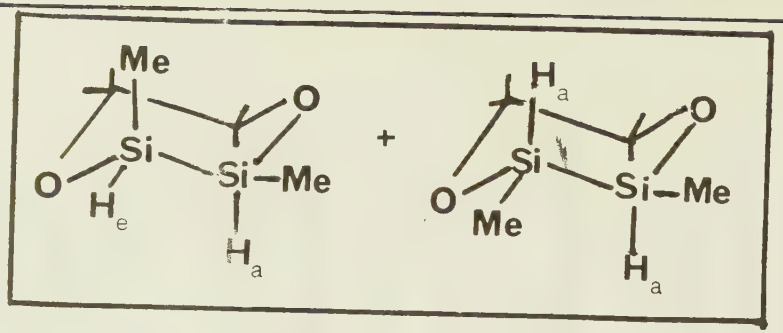
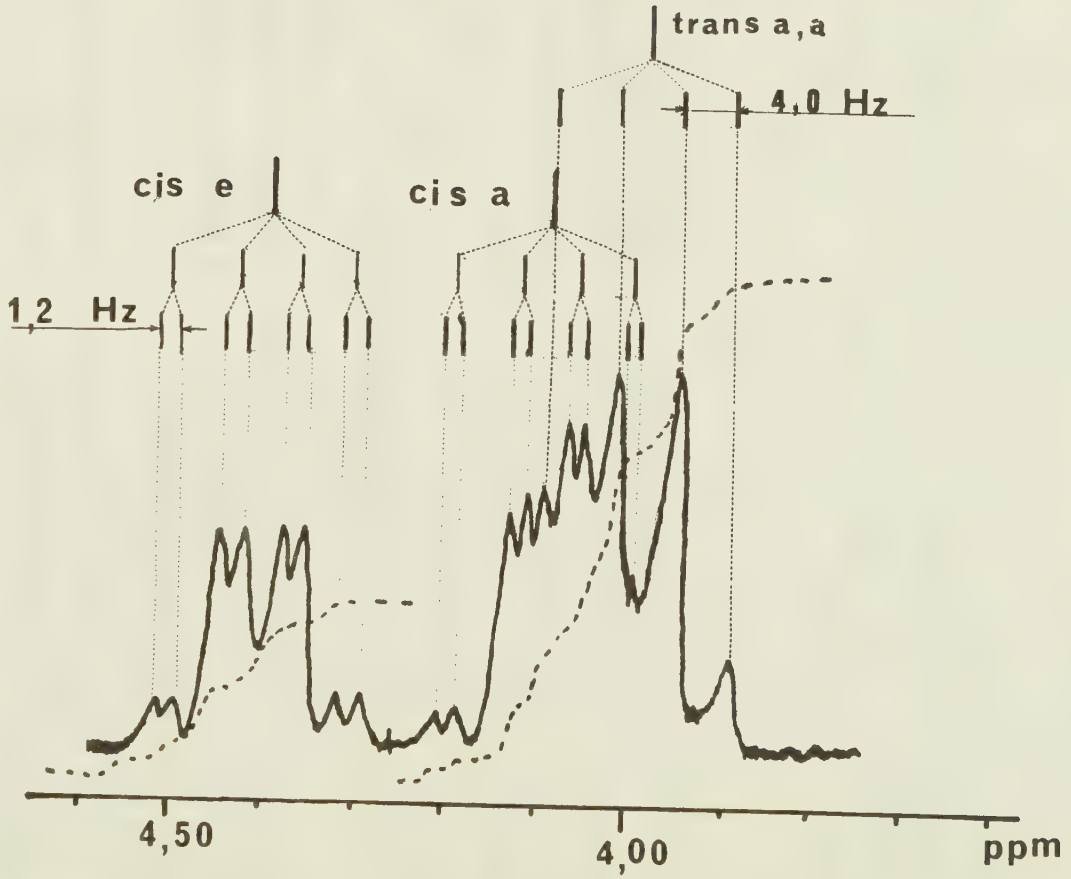


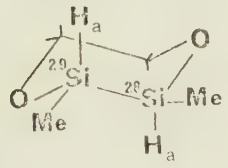
Fig. 15



Spectre RMN à 37 °C des protons du groupe $\rangle$SiH — SiH$\langle$ de l'hexaméthyl-2,3,5,5,6,6 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexane

spectre du satellite

dû au ^{29}Si



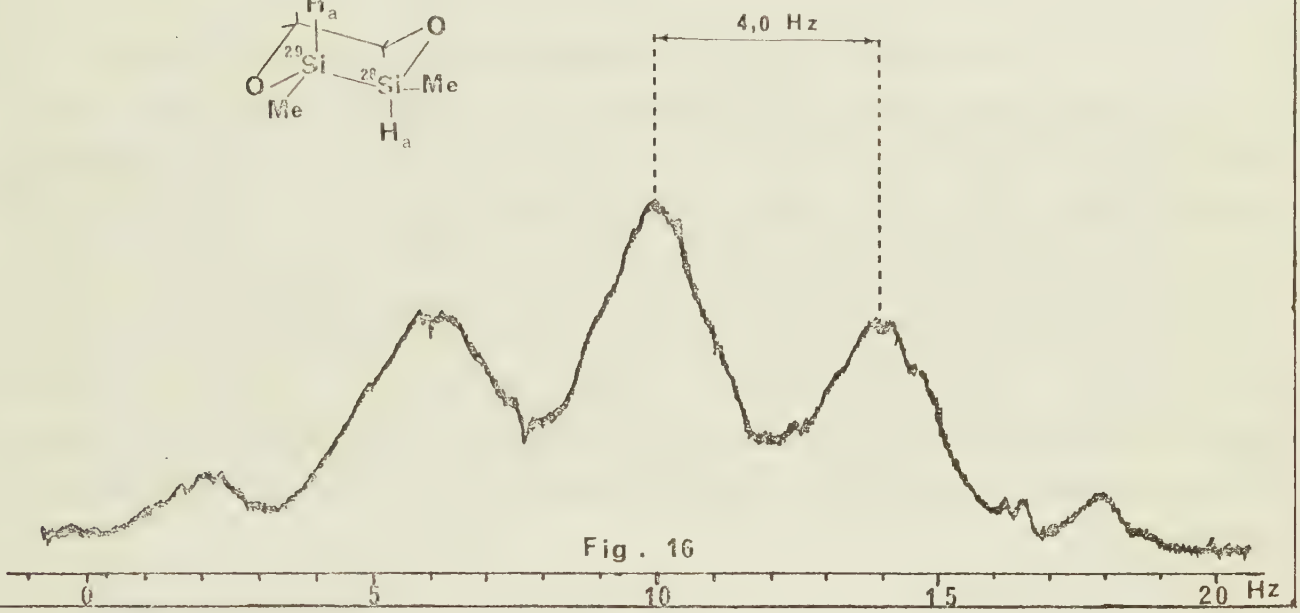
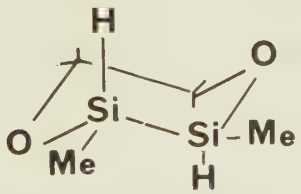
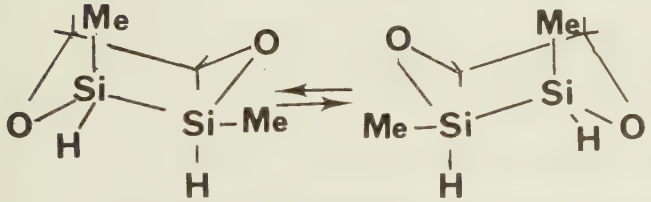


Fig . 16



trans (a, a)



cis (a,e⇌e,a)

spectre à 50°

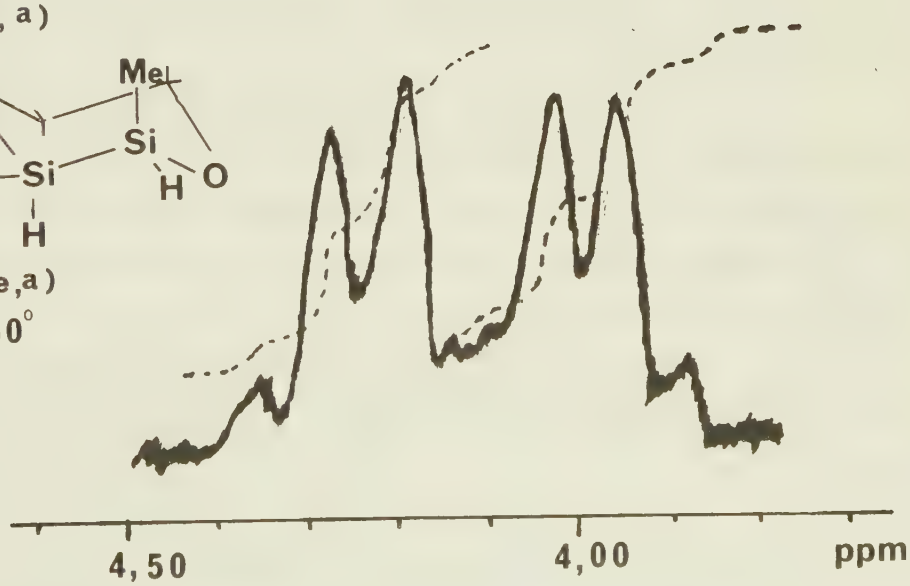


Fig. 17

plet provenant du couplage des protons avec les groupes méthyles.

Afin de confirmer que le massif centré à 3,95 ppm correspond à la structure trans ayant les deux protons H(Si) en position diaxiale, nous avons étudié le spectre des satellites dus au ^{29}Si. Pour cet isomère, les deux protons liés aux atomes de silicium ne sont plus alors magnétiquement équivalents et nous avons pu obtenir leur constante de couplage J(HSi-SiH) = 4,0 Hz identique à J(HSi-CH) (fig. 16). Cette constante est bien plus importante que celle trouvée pour les deux protons du composé cis (1,2 Hz) et même supérieure à celle des dihydrogéno-1,2 disilanes linéaires J(HSi-SiH) = 2,2 Hz. Les résultats précédents semblent bien en faveur de la structure diaxiale des protons H(Si) de l'isomère trans, si l'on considère que la loi de KARPLUS (277) est applicable à ces protons H(Si).

Par élévation de la température, la partie du spectre relative à l'isomère cis se modifie du fait de l'interconversion chaise-chaise, et à 50° (fig. 17) nous obtenons deux quadruplets dans un rapport 1/1 : le premier est à 4,18 ppm (moyenne approximative des déplacements chimiques du proton équatorial (4,37) et du proton axial (4,06) des deux conformères cis) et le second à 3,97 ppm dû à l'isomère trans pour lequel l'interconversion chaise-chaise n'a pas encore lieu à cette température.

Nous pouvons doser les deux isomères par intégration et nous trouvons un rapport 50/50.

En infrarouge, nous obtenons une bande à 2158 cm^{-1} due à la vibration ν(SiH) et les bandes caractéristiques, comme nous le verrons, de ce type de cycle à six chaînons à 1145, 992, 933 et 827 cm^{-1} ainsi que les fréquences à 1022 et 630 cm^{-1} dues respectivement aux vibrations ν(CO) {ou ν_a(COSi)} et ν_s(COSi).

Pour les composés (G_1) et (G_2) nous n'avons pas pu doser par RMN les différents isomères étant donné la complexité du spectre des protons du système HSi-SiH.

Toutefois, en infrarouge, nous avons observé les bandes caractéristiques ainsi que nous l'établirons, de ce type de cycle à sept chaînons à 1122, 1025 et 904 cm^{-1}. Par ailleurs, la bande ν(SiH) est située à 2148 cm^{-1} dans le spectre de chaque composé.

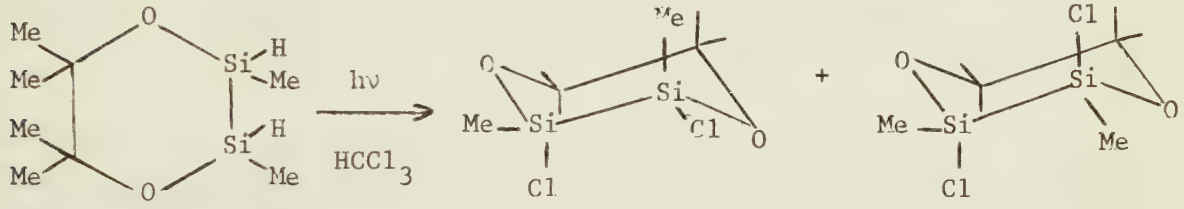
2 - Dihalogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes et cycloheptanes.

a) Préparation

Nous avons employé plusieurs méthodes pour obtenir ces composés.

-Nous avons tout d'abord fait réagir les dihydrogéno-disilanes cycliques précédents (composés (F),(F_1),(F_2),(G_1) et (G_2)) avec le chloroforme, par irradiation U.V., selon la méthode utilisée dans la deuxième partie.

Ainsi (F) donne un mélange de (H_1) et (H_2) respectivement cis et trans dichloro-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexane.



(F) (H_1) (H_2)

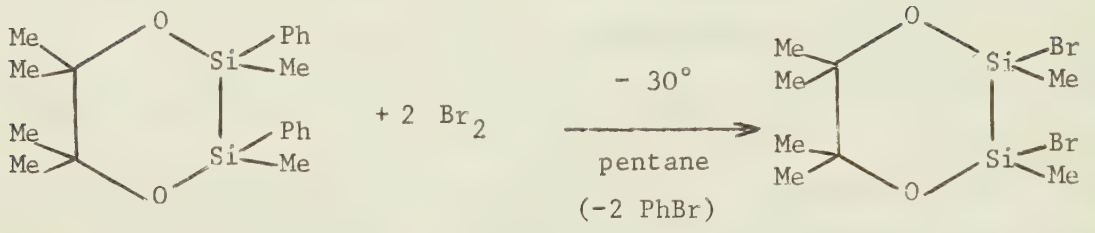
Le rendement (Rdt : 50 %) est inférieur à celui observé pour les dihydrogéno-1,2 disilanes linéaires (Rdt : 80 %) du fait de l'intervention de réactions secondaires entraînant des scissions au niveau des liaisons SiOC (formation de $MeCl_2Si\text{-}SiCl_2Me$ et de produits lourds).

Par chromatographie préparative (CPV) nous avons pu séparer les deux isomères cis et trans ce qui nous a permis de confirmer leur structure comme nous le verrons par la suite. De même, par simple chauffage à 35°, on obtient les mêmes dérivés halogénés.

L'action du chloroforme sur les composés (F_1) (F_2) (G_1) et (G_2) conduit aussi pour chacun d'eux à un mélange de deux isomères chlorés cis et trans que nous avons pu séparer par CPV.

-Une autre méthode de préparation de ces composés cycliques halogénés consiste à faire réagir du chlore à -80° ou du brome à -30° (272) sur les diphényldisilanes cycliques fonctionnels dont nous

avons vu la synthèse dans la seconde partie.



(B_1)

Nous avons pu ainsi obtenir ces composés avec un rendement identique à celui de la méthode précédente (Rdt : 50%).

De même l'halogénation des dérivés (G_1) et (G_2) (Rdt :40%) conduit au dioxa-1,4 dihalogéno-2,3 disila-2,3 cycloheptane (I) et (J). Ces composés existent sous deux formes cis et trans que nous avons encore pu séparer par CPV.

Les faibles rendements observés proviennent, comme dans le cas précédent, d'une scission partielle des liaisons SiOC.

On trouvera dans la partie expérimentale les principaux résultats relatifs aux dérivés synthétisés par l'une ou l'autre de ces méthodes : (H_1);(H_2);$(H'_1)+(H'_2)$;$(H''_1)+(H''_2)$;$(H'''_1)+(H'''_2)$;(I_1);(I_2);(J_1);(J_2) .

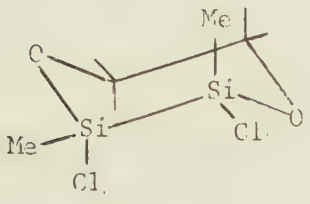
b) Etudes physicochimiques

En infrarouge, ces composés (H_1) et (H_2) présentent les bandes caractéristiques, comme nous le verrons, de cycles à six chaînons renfermant un enchaînement O-Si-Si-O (1144±1 ; 992 ; 928±2 ; 826 cm^{-1}) ainsi que les absorptions dues aux vibrations ν(CO) (ou ν_a(SiOC)) : 1023cm^{-1} .

De plus, le composé trans (H_2) ne présente qu'une seule bande ν(SiCl) à 518cm^{-1} , alors que le composé cis (H_1) en possède deux à 546 et 515cm^{-1}, attribuables respectivement à ν(SiCl) éq. et ν(SiCl) axial. Il semblerait donc que dans les dérivés trans, les atomes de chlore soient en position diaxiale.

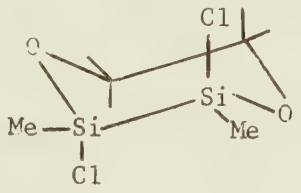
Pour confirmer ces résultats, nous avons effectué la mesure

des moments dipolaires des composés (H_1) cis et (H_2) trans et nous avons trouvé les valeurs de 3,80 et 0,90 D ce qui semble confirmer la position diaxiale des atomes de chlore dans le composé trans (en position diéquatoriale, nous devrions avoir un moment dipolaire de l'ordre de 3 D).



μ_{exp} = 3,80 D

(H_1)



μ_{exp} = 0,90 D

(H_2)

Cela est à rapprocher des résultats obtenus par C. ALTONA et C. ROMERS (278) qui ont établi la structure à -145° du trans dichloro-2,3 dioxanne-1,4. A cette température, ces auteurs ont démontré, par cristallographie, que les deux atomes de chlore étaient en position axiale. Ceci fut confirmé par la suite, après des travaux contradictoires (279) (280) (281) , par C.Y. CHEN et R.J. LEFEVRE par l'étude du spectre RMN de ce composé à + 40° (282) .

En ce qui concerne les composés (I_1) (I_2) (J_1) et (J_2) les spectres infrarouges présentent les absorptions caractéristiques, comme nous le montrerons, des dérivés monocycliques à sept chaînons (1122±1 , 1023±2 , 989±1 , 904±1 , 825 cm^{-1}).

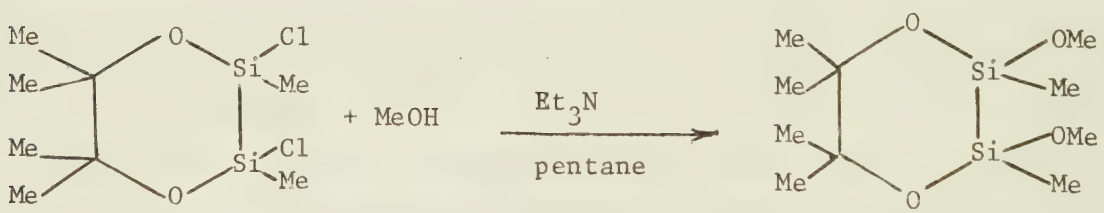
De plus, les composés cis (I_1) et (J_1) présentent deux bandes à 549±1 et 520±1 cm^{-1} attribuables aux vibrations de valence ν(SiCl) ; dans les composés trans (I_2) et (J_2) contrairement au cas du dérivé trans (H_2) on retrouve cette fois les deux bandes de l'isomère cis, cependant l'intensité de la bande située à 549±1 cm^{-1} est très faible dans ce cas, alors qu'elle était moyenne pour les isomères cis (I_1) et (J_1) .

Par rapport au cas du dérivé trans (H_2) les spectres des composés trans (I_2) et (J_2) présentent donc une anomalie, d'origine incertaine qui peut être due à ce que les échantillons d'isomères cis ou trans n'ont pas pu être obtenus rigoureusement purs et sont très légèrement souillés l'un par l'autre, la séparation CPV étant cette fois plus délicate; mais il n'est pas impossible, non plus, que les structures de ces cycles à sept chaînons soient aussi responsables des résultats trouvés pour les isomères trans (I_2) et (J_2) .

3 - Diméthoxy-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes (K)(K_1)(K_2)(K_3) et cycloheptane (L_1)(L_2)

a) Préparation

La méthanolyse des composés (H_1) et (H_2) dans le pentane conduit, en présence de triéthylamine, au dérivé diméthoxylé correspondant (K) :



cis (H_1) ou trans (H_2)

(K)

Quelle que soit la structure cis (H_1) ou trans (H_2) du composé chloré de départ, dans les deux cas, les cyclodiméthoxydisilanes obtenus possèdent les mêmes temps de rétention en CPV.

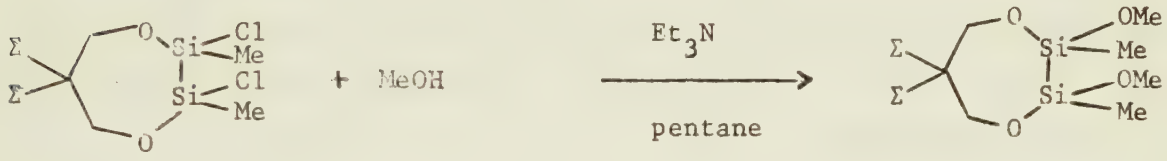
Toutefois, le moment dipolaire du dérivé préparé à partir de (H_1) (1,80 D) est légèrement supérieur à celui observé pour le disilane dérivé de (H_2) (1,50 D) .

Etant donné la complexité de ces molécules et la différence trop faible entre ces deux moments, nous n'avons pas pu apporter de précisions sur la structure des cyclodialcoxy-2,3 disilanes synthétisés.

D'une manière analogue, les cis dichlorocyclodialcoxydisilanes (H'_1),(H''_1),(H'''_1) ainsi que leurs isomères de structure trans (H'_2), (H''_2) et (H'''_2) conduisent aux diméthoxycyclodialcoxydisilanes $(K_1)(K_2)(K_3)$.

Les spectres infrarouges de tous ces composés présentent les bandes caractéristiques des systèmes cycliques à six chaînons ayant un enchaînement O-Si-Si-O (1147±2 , 992±1 , 928±3 , 825 cm^{-1}) ainsi que les absorptions à 1025, 746 cm^{-1} caractéristiques respectivement des vibrations ν(CO) (ou ν_a(COSi) et ν_s(OSiO).

Par ailleurs, la méthanolyse des composés (I_1),(I_2),(J_1) et (J_2) conduit au diméthoxy-2,3 dioxa-1,4 cycloheptanes correspondants (L_1) et (L_2) .



Comme pour les composés homologues, à six chaînons, nous n'avons pas pu séparer par CPV les dérivés cis des dérivés trans.

Par ailleurs, en infrarouge, ces dérivés présentent les bandes caractéristiques des hétérocycles à sept chaînons (1122±1 , 1072 , 989±1 , 905 , 824±1 cm^{-1}) ainsi que les absorptions dues à ν(CO) : 1027±2 ; ν_s(OSiO) : 738 et ν_s(COSi) 633±2 cm^{-1}) .

B - Disilanes renfermant un groupe dioxa-1,3 sila-2 cyclopentane ou cyclohexane.

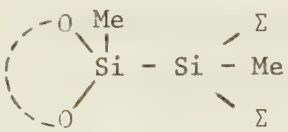
Pour préparer ces disilanes (O) à (T_2) nous avons mis à profit certaines propriétés des dérivés du type $\geq$Si-Hg-Si$\leq$ comme nous l'avons dit brièvement lors du rappel des méthodes générales de préparation des disilanes (première partie, chapitre premier).

En 1969 G. URRY et al. (283) trouvent que des composés tels

que le bis-(triméthylsilyl) mercure réagissent sur la liaison Si-H de divers silanes ; ainsi avec le trichlorosilane, ils obtiennent la formation d'un disilane suivant la réaction :

$$(Me_3Si)_2Hg + HSiCl_3 \longrightarrow Me_3Si\text{-}SiCl_3 + HSiMe_3 + Hg$$

Nous avons pu généraliser cette méthode à la préparation de dioxa-1,3 sila-2 cyclopentanes ou cyclohexanes de la forme :



Σ = Cl ; Me

Nous avons tout d'abord préparé le bis-(triméthylsilylméthyl) mercure, $(Me_3SiCH_2)Hg$ selon la méthode de D. SEYFERTH et W. FREYER(284) (action de Me_3SiCH_2MgCl sur $HgCl_2$) modifiée par H. GILMAN et M.M. BARNETT (285) au niveau de l'hydrolyse finale (addition d'hydrate d'hydrazine) :

$$HgCl_2 \xrightarrow[2)\ N_2H_4,\ H_2O]{1)\ Me_3SiCH_2MgCl} (Me_3SiCH_2)_2\ Hg$$

Rdt. : 85 %

Nous avons ensuite fait réagir le bis-(triméthylsilylméthyl) mercure sur le méthyldichlorosilane selon la méthode de G. URRY et al.(283) par irradiation (lampe U.V.) à la température ordinaire dans une enceinte en verre "Pyrex" ; nous avons ainsi obtenu le bis-(méthyldichlorosilyl) mercure,

$$(Me_3SiCH_2)_2Hg + 2\ HMeSiCl_2 \xrightarrow[20°]{(U.V.)} 2Me_4Si + (MeCl_2Si)_2Hg$$

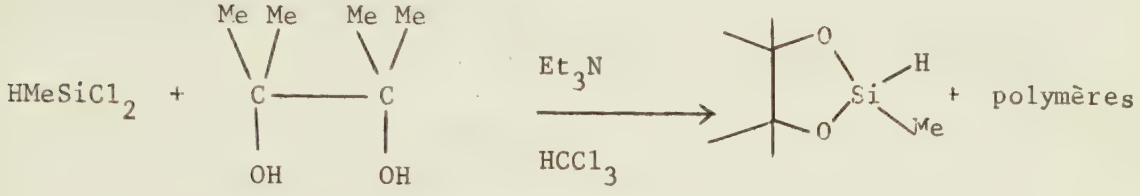
Rdt : 60 %

Nous avons ensuite fait réagir $(MeCl_2Si)_2Hg$ sur divers hydrogénosilanes cycliques.

1 - Diols α

Par ailleurs, nous avons pu préparer différents dioxa-1,3 sila-2 cycloalcanes monomères en faisant réagir, selon le mode opératoire de J.C. POMMIER, les glycols sur le méthyldichlorosilane $HMeSiCl_2$.

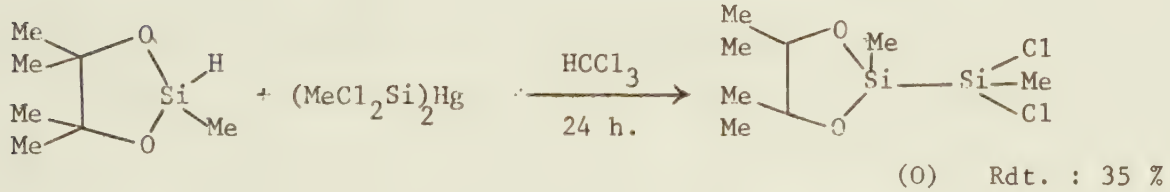
Ainsi, avec le pinacol, on a :



Remarquons que si l'on opère dans l'éther au lieu de chloroforme, c'est le dimère qui est obtenu (286).

Ceci confirme bien les remarques et les conclusions de J.C. POMMIER (256).

Il est à noter, cependant, que ce composé n'est pas très stable aussi l'avons nous fait immédiatement réagir sur un excès de bis-(méthyldichlorosilyl) mercure, $(MeCl_2Si)_2Hg$ selon la méthode de G. URRY (283).



(M)

(O) Rdt. : 35 %

+ Hg+$HMeSiCl_2$+ polymères

+ $MeCl_2Si-SiCl_2Me$

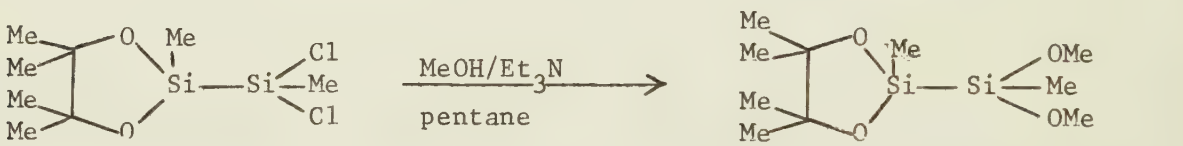
Nous obtenons ainsi le disilane (O) avec un rendement de 35 %. Il est à noter que l'on obtient en même temps du tétrachloro-1,1,2,2

disilane, $MeCl_2Si\text{-}SiCl_2Me$ (Rdt : 58 %).

Le spectre I.R. de (O) présente les bandes caractéristiques de ce type de cycle à cinq chaînons (1158 , 1015 , 973 cm^{-1}) ainsi que les bandes dues aux vibrations $\nu_a(OSiO)$: 825 cm^{-1} .

De plus, on observe les bandes $\nu_a(SiCl_2)$ et $\nu_s(SiCl_2)$ à 564 et 509 cm^{-1}

La méthanolyse du composé (O) dans le pentane en présence de triéthylamine conduit au disilane (P) .



(O) (P) Rdt. : 53 %

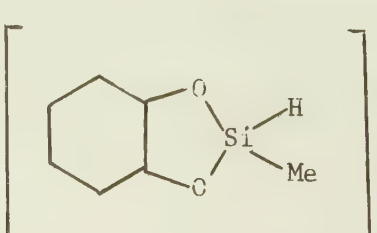
+ produits lourds.

Les rendements en disilane (P) ne sont pas élevés car il intervient aussi une ouverture du cycle à cinq chaînons, lors de cette réaction, entraînant la formation de divers produits lourds.

Le spectre IR présente les bandes dues à ce type de cycle à cinq chaînons (1158 , 1015 , 973 , 925 cm^{-1}) ainsi que l'absorption à 1190 cm^{-1} caractéristique du groupe Me.

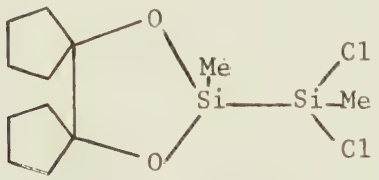
Nous avons appliqué cette réaction à trois autres diols-α : le cyclohexane diol-1,2 cis et trans, le dicyclopentyl -1,1' diol-1,1' éthane et le dicyclohexyl -1,1' diol-1,1'.

Avec les cyclohexanediols cis ou trans, nous n'avons pas pu préparer les composés du type (M) :



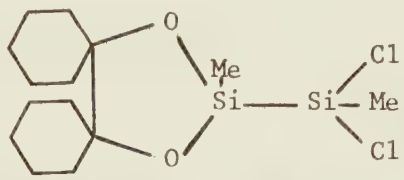
(M)

Par contre avec les deux autres diols, nous avons pu synthétiser les dérivés du type (M) recherchés, (M_1) et (M_2), ce qui nous a permis de passer ensuite aux disilanes (R_1) et (R_2) :



(R_1)

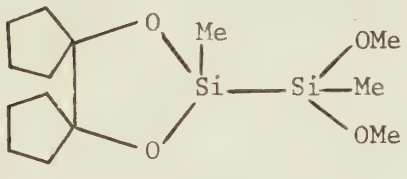
Rdt. : 18 %



(R_2)

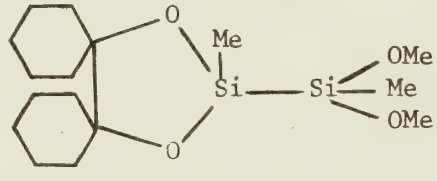
Rdt. : 14 %

Par action du méthanol sur ces deux composés, nous avons ensuite obtenu les tétraalcoxydisilanes suivants :



(S_1)

Rdt. : 48 %



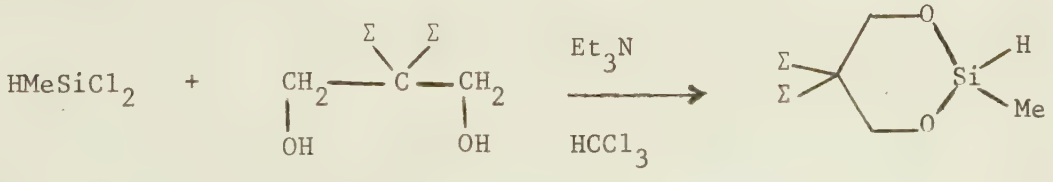
(S_2)

Rdt. : 52 %

2 - Diols β

Nous avons pu étendre ces réactions au cas du propanediol-1,3 et du diméthyl-2,2 propanediol-1,3.

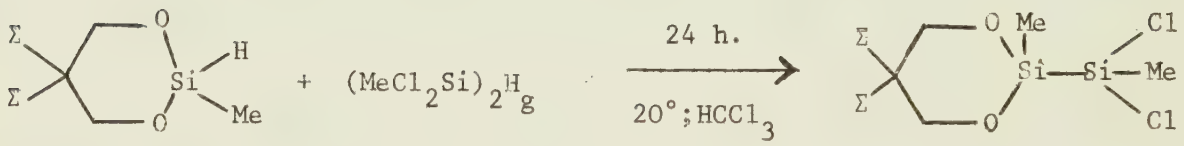
Nous avons ainsi pu réaliser l'ensemble des réactions résumées ci-dessous :



Σ = H(N_1) ou Me (N_2)

Rdt. : 60 %

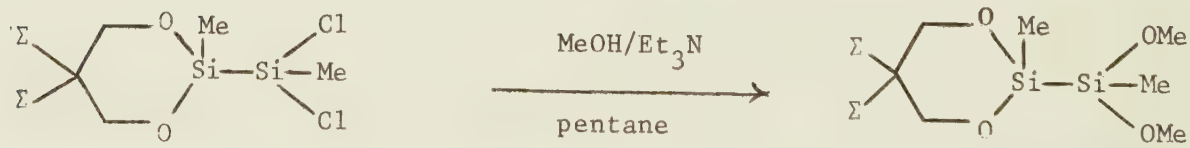
Il est à noter que les rendements en (N_1) et (N_2) sont supérieurs à celui trouvé pour le composé (M).



Rdt. : 34 % Σ = H(Q_1) ou Me(Q_2) + Hg + $HMeSiCl_2$ + polymères

L'étude IR de ces composés (Q_1) ou (Q_2) permet d'observer les bandes dues au cycle à six chaînons renfermant l'enchaînement O-Si-O (1149±2 , 992 , 824±1 cm^{-1}) ainsi que les bandes dues aux vibrations $\nu_a(SiCl_2)$: 565 cm^{-1} et $\nu_s(SiCl_2)$: 509 cm^{-1}.

Par méthanolyse, (Q_1) et (Q_2) conduisent aux disilanes (R_1) et (R_2) :



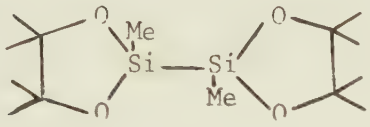
Σ = H(Q_1) ou Me(Q_2)

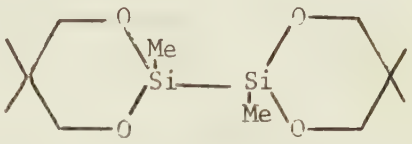
Σ = H(R_1) ou Me(R_2)

L'étude IR de (R_1) et (R_2) permet de confirmer la structure du cycle à sept chaînons renfermant l'enchaînement O-Si-O (1147±2 , 1025±1 , 992 , 930 , 825 cm^{-1}).

II - TETRAALCOXYDISILANES BICYCLIQUES

A - Bis-2,2 (sila-2 dioxolanne-1,3) (U) et bis-2,2 (sila-2 dioxanne-1,3) (V_1) (V_2)

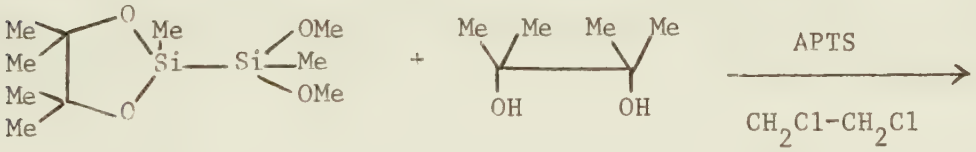


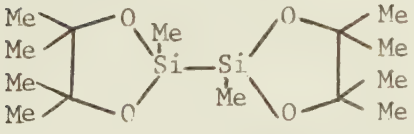


1) - Diols-α

a) Préparation

Par réaction de trans alcoxylation entre le disilane (P) et le pinacol, en prenant l'acide p-toluène sulfonique comme catalyseur et le dichloroéthane comme solvant, nous avons pu obtenir le dérivé: (U).





+ MeOH + polymères

(U)

Afin de déplacer l'équilibre vers la droite, nous avons distillé le méthanol au fur et à mesure de sa formation. Le rendement en disilane (U) est très faible (12%) ; il se forme divers autres produits, particulièrement des polymères solides. Il est à noter d'ailleurs que le disilane est peu stable

(au bout de 24 h. en solution à 10 % dans le dioxanne, à environ 10°, il a déjà commencé à se dégrader). Il ne peut être obtenu pur que par chromatographie en phase liquide et doit être étudié rapidement.

Toutes les tentatives pour effectuer la même réaction avec les disilanes (S_1) et (S_2) se sont soldées par des échecs.

b) Etudes physicochimiques du composé (U)

Ces études nous ont permis de confirmer la structure du disilane (U).

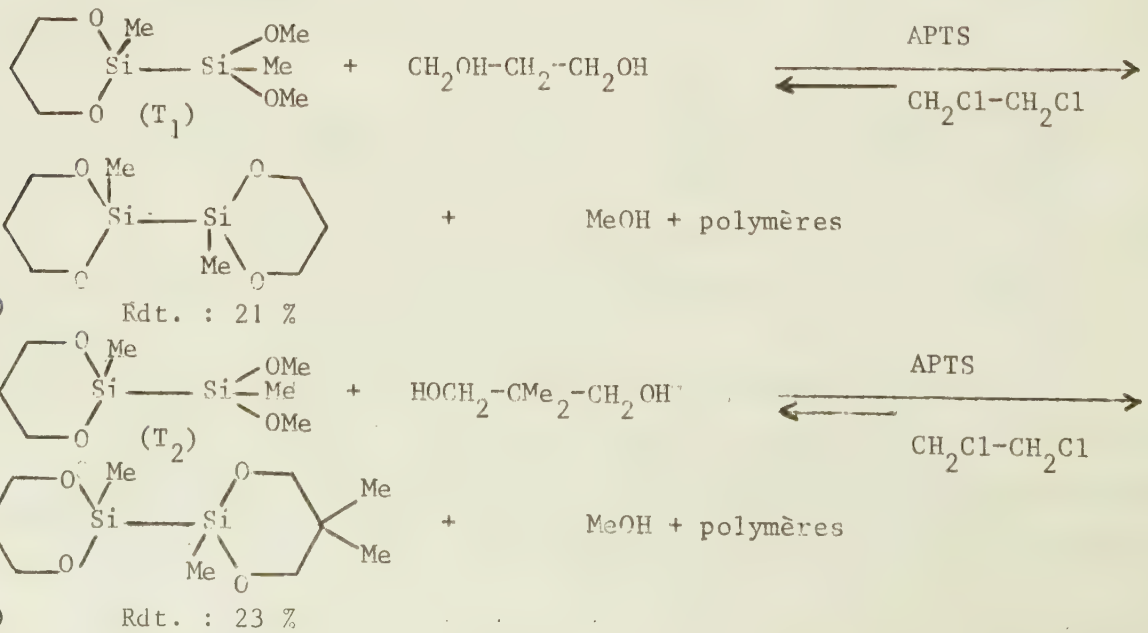
Tout d'abord, par spectrométrie de masse, nous trouvons un rapport m/e = 318 pour le pic moléculaire correspondant à la masse de (U).

La mesure du moment dipolaire de ce composé, en solution dans le dioxanne, nous donne une valeur de 1,56 D.

De plus, l'étude infrarouge nous permet de confirmer la présence dans la molécule de ce type de cycles à cinq chaînons : 1158, 973, 926 cm^{-1} ainsi que la présence du système O-Si-O- : νa(OSiO) : 838 cm^{-1}, νs(OSiO) : 710 cm^{-1}.

2) - Diols β

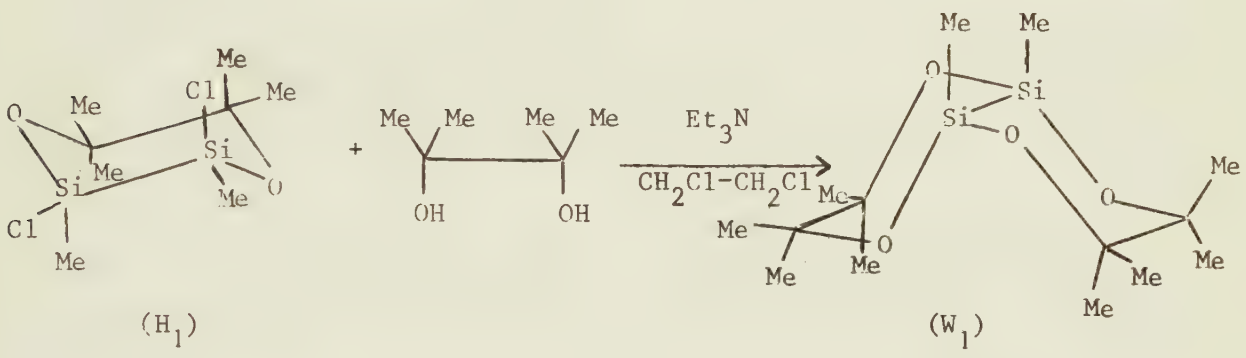
L'emploi des diols β nous a permis de synthétiser des bis-2,2' (sila-2 dioxanne-1,3) par réaction de transalcoxylation dans le dichloro-1,2 éthane.



B - dérivés à cycles condensés à six chaînons (W_1 et W_2) et à sept chaînons (X_1, X_2, Y_1 et Y_2)

1) - Diols α

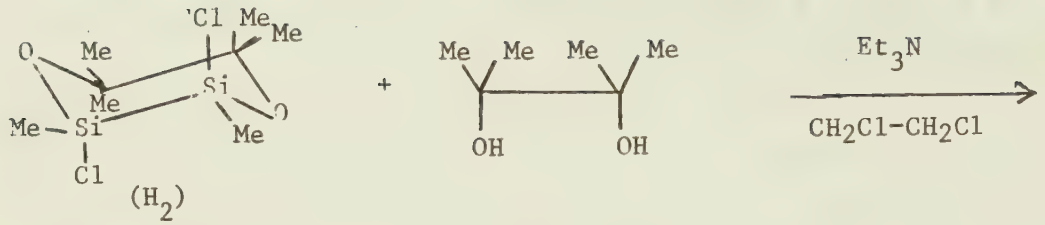
Par réaction du dérivé dichloré cis (H_1) sur le pinacol, en présence de Et_3N, en employant le chloroforme comme solvant, nous avons pu obtenir le dérivé bicyclique cis (W_1).



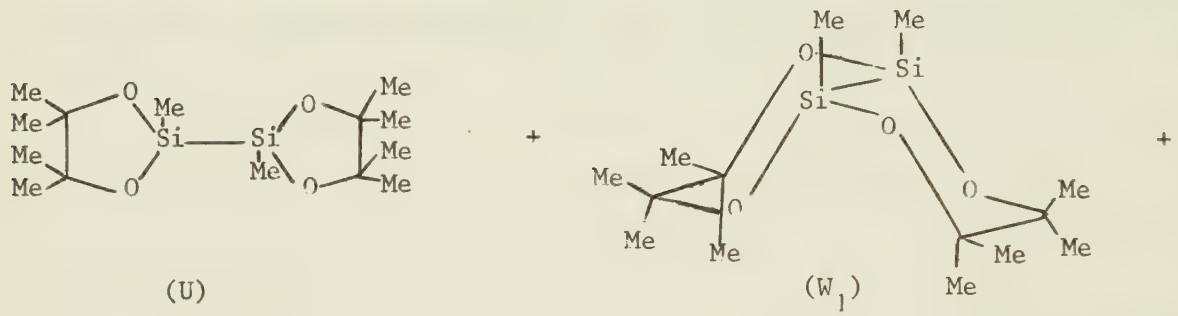
(H_1) (W_1)

+ polymères

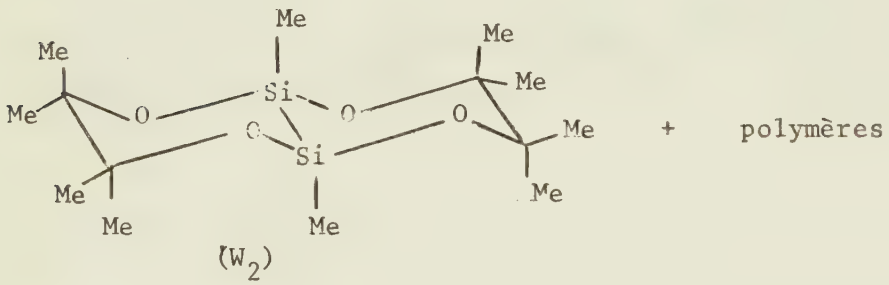
Par contre le dérivé dichloré trans (H_2) conduit à un mélange du composé (U) (70 %) et des dérivés cis (W_1) (20 %) et trans (W_2) (10 %) (Rdt. du mélange : 12 %).



(H_2)



(U) (W_1)

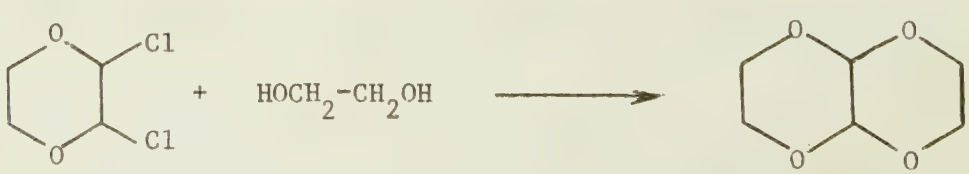


(W_2) + polymères

Tous les autres dichloro-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes (H'_1+H'_2 ; H''_1+H''_2 et H'''_1+H'''_2) ne permettent pas d'obtenir les disilanes bicycliques correspondants par action des diols utilisés pour former le premier cycle.

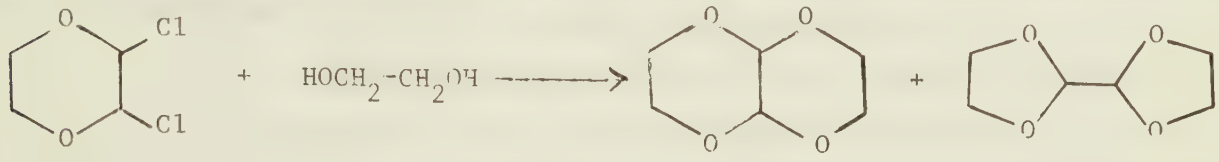
La formation de (U),à deux cycles à cinq chaînons, en partant de (H_2) dont le cycle est à six chaînons peut être rapprochée des résultats obtenus en série carbonée lors de la préparation des cis et trans naphtodioxanne-1,4,5,8 (287). (288) (289).

En effet, le cis dichloro-2,3 dioxanne-1,4 réagit sur l'éthylène glycol pour donner le cis naphtodioxanne (289), ce qui est comparable au passage de (H_1) à (W_1).



cis

Par contre, l'isomère trans dont les atomes de chlore sont en position diaxiale (278), comme nous l'avons vu précédemment, conduit à un mélange de bis-2,2' dioxolanne (289) et de cisnaphtodioxanne (le composé trans n'a jamais pu être isolé). Ce résultat est comparable au passage de H_2 à W_2.



cis

b) Propriétés physicochimiques

Nous avons pu séparer le composé (W_2) des disilanes (U) et (W_1) par chromatographie en phase liquide. Ceci nous a permis d'identifier les trois disilanes du mélange, puisque nous avions préparé par ailleurs (U) et (W_1).

Nous avons tout d'abord mesuré le moment dipolaire de cet isomère (W_2) et nous avons comparé cette valeur à celles obtenues pour (U) et (W_1).

Composé (U)	μ = 2,56 D
Composé (W_1)	μ = 1,47 D
Composé (W_2)	μ = 0,37 D

Par ailleurs les composés (W_1) et (W_2) présentent en IR toutes les bandes caractéristiques de ces types de composés à six chaînons ; en particulier l'absorption à 1012 cm^{-1}, due à la vibration ν(CO), est nettement abaissée ($\Delta\nu$ = 18 cm^{-1}) par rapport à la bande observée pour les composés monocycliques à six chaînons. Cependant, elle est encore très différente de l'absorption observée pour ν(CO) dans les disilanes à cinq chaînons (926 cm^{-1}).

De plus, nous avons trouvé par spectrométrie de masse le même rapport m/e = 318 pour le pic parent (très difficile à observer pour ces trois disilanes) qui correspond à la masse moléculaire attendue pour ces composés.

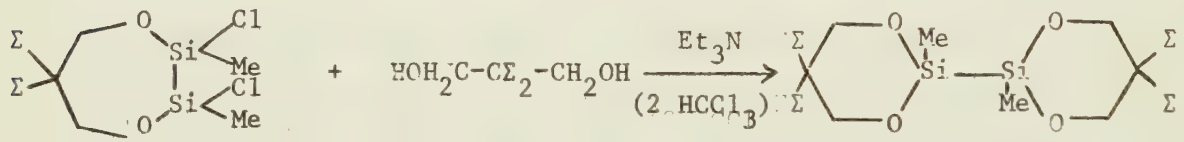
Etant donné le faible moment dipolaire et la présence en IR des bandes d'absorption dues au cycle à six chaînons, on peut raisonnablement pen-

ser que le composé (W_2) est le trans décaméthyl disila-9,10 naphtodioxanne-1,4,5,8.

2) - Diols β

Comme dans le cas du pinacol, les diols β réagissent sur les dichloro-2,3 disila-2,3 dioxepanne-1,4 (I_1, I_2, J_1, J_2).

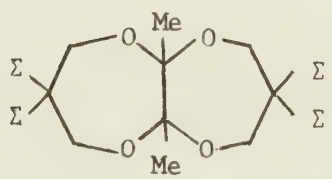
Cependant, les composés cis(I_1) (J_1) conduisent, dans ce cas, à un mélange de deux disilanes (Rdt : 33 %) dans lesquels (V_1) ou (V_2) sont prépondérants (70 %).



Rdt. : 23 %

Σ = H(I_1) ou Me(J_1)

Σ = H(V_1) ou Me(V_2)



Rdt. : 10 %

Σ = H(X_1 : cis)

Σ = Me(Y_1 : cis)

Par ailleurs, les composés trans (I_2) ou (J_2) conduisent à un mélange renfermant 80 % de (V_1) ou (V_2),10 % de l'isomère cis (X_1 ou Y_1) et 10 % de l'isomère trans (X_2 ou Y_2). Ces différents produits ont pu être séparés par chromatographie en phase liquide et ont même pu être analysés par CPV bien qu'une faible décomposition se produise.

Nous avons pu déterminer par IR et dipolemétrie la structure des isomères (X_1) et (X_2), (Y_1) et (Y_2), étant donné que, par ailleurs, nous avions pu obtenir purs les composés (V_1) et (V_2) dont nous connaissions

les spectres IR et les moments dipolaires.

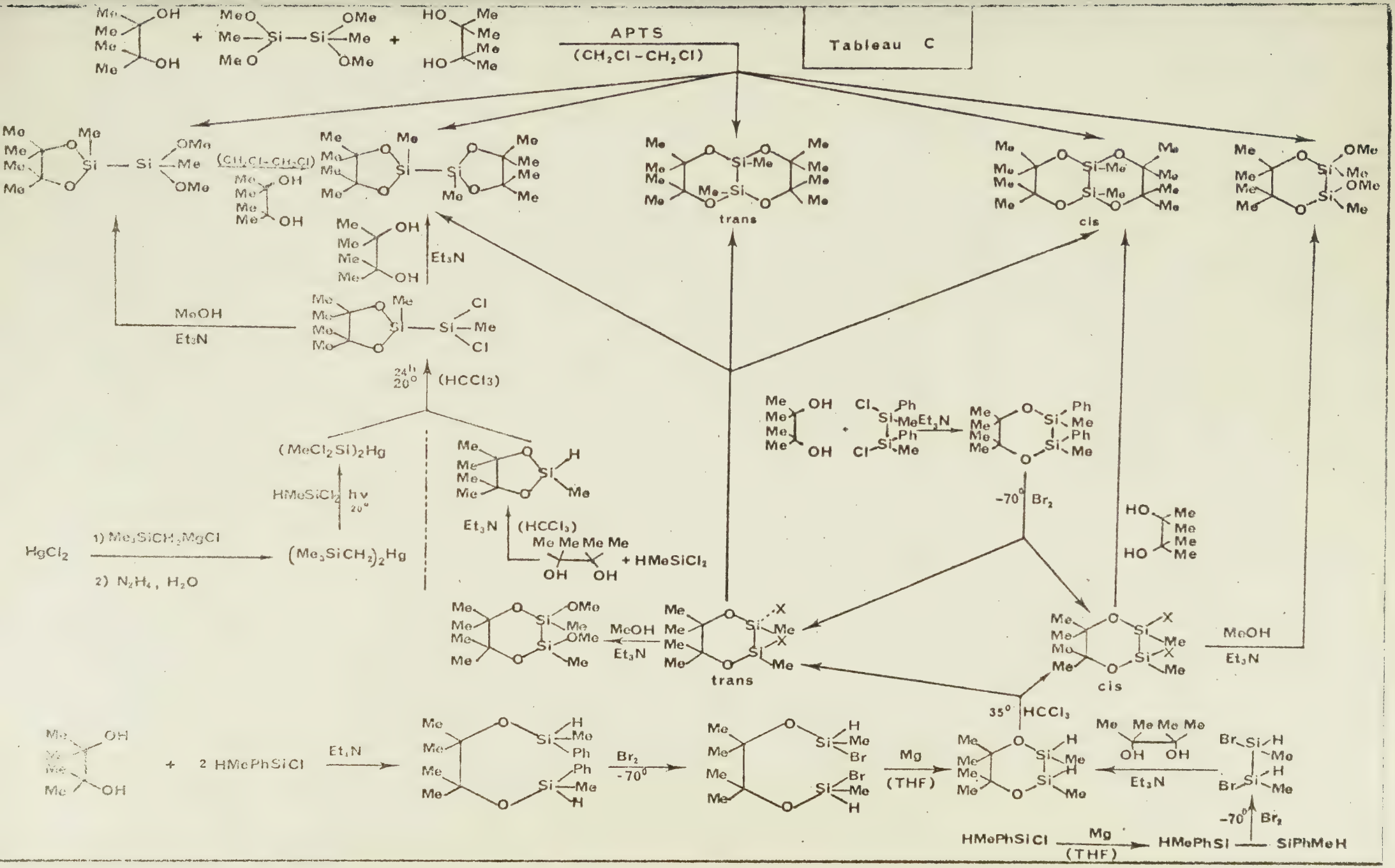
En effet, les spectres infrarouges de ces quatre dérivés nous indiquent que nous avons affaire à des composés renfermant une structure bicyclique à sept chaînons (en particulier les bandes à 904 et 1122 cm^{-1}).

Par ailleurs, la mesure du moment dipolaire de ces composés nous indique que les composés (X_2) et (Y_2) dont les moments sont les plus faibles, μ = 0,95 D et 1,0 D contre 2,3 et 2,5 D respectivement pour (X_1) et (Y_1), doivent avoir la structure trans.

III - Résumé

Dans le tableau (C) sont rassemblées les réactions qui nous ont permis de synthétiser les différents types d'oxadisilacycloalcanes que nous venons d'envisager ; ces composés étaient inconnus jusqu'ici.

Nous verrons dans le chapitre III que certains des résultats que nous avons recueillis au cours de cette étude nous permettront d'élucider la structure de dérivés obtenus par transalcoxylation de tétraalcoxydisilanes au moyen de glycols.


APTS
(CH2Cl-CH2Cl)
Tableau C
trans
cis
Et3N
MeOH
Et3N
24h
20°
(HCCl3)
(MeCl2Si)2Hg
HMeSiCl2 hv 20°
1) Me3SiCH2MgCl
HgCl2
2) N2H4, H2O
(Me3SiCH2)2Hg
+ HMeSiCl2
-70° Br2
35° HCCl3
+ 2 HMePhSiCl
Et3N
Br2 -70°
Mg (THF)
HMePhSiCl
HMePhSi
SiPhMeH

CHAPITRE II

ETUDE INFRAROUGE DE DIOXADISILACYCLOALCANES

I - VIBRATIONS CARACTERISTIQUES DE GROUPES

A - Groupes méthyles liés au silicium

Nous avons déjà étudié dans la première partie certaines vibrations caractéristiques des groupes $-Si(Me)_3$, $=Si(Me)_2$ et $\equiv Si\,Me$. Nous nous contenterons donc d'énumérer les fréquences dont l'attribution précise est indiquée dans les dépliants (I) à (VI).

L'intense absorption à 1253 ± 5 cm^{-1}, est, couramment, attribuée à la vibration de déformation $\delta\,(CH_3)_{Si}$ quel que soit le nombre de groupes méthyles liés au silicium.

Lorsqu'il n'y a qu'un seul groupe méthyle lié au silicium, on observe dans le spectre de ces dérivés un épaulement à 848 ± 2 cm^{-1} et deux bandes fortes à 799 ± 4 cm^{-1} et 767 ± 2 cm^{-1} que l'on attribue (100) (101) respectivement à un rocking $r(CH_3)_{Si}$ et à la vibration de valence $\nu(Si\text{-}C_1)$.

Sur les spectres des deux seuls composés (11) et (25) (dépliants V et VI) comportant deux groupes Me_2Si, on note les bandes suivantes : 848 ± 1, 797 ± 5, 759 ± 1 et 688 cm^{-1}. Par analogie avec les spectres des disilanes précédemment étudiés (1ère Partie), elles sont affectées, pour les trois premières, à des rockings du Me et la dernière, à la vibration de valence antisymétrique $\nu a(SiC_2)$.

B - Groupe SiH

La bande à 2148 cm^{-1} observée sur les spectres des disilanes (7), (17) et (18) (dépliants V et VI) est attribuée à la vibration de valence $\nu(SiH)$. Les absorptions à 884 ± 1 cm^{-1} et 843 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation $\delta(SiH)$ et $\gamma(SiH)$. Elles sont toutes absentes des spectres des dérivés ne comportant pas un groupe SiH.

La valeur de la fréquence de vibration ν(SiH) est égale à la valeur calculée d'après l'équation de Yu. P. EGOROV et V.A. PONOMARENKO (utilisée dans la deuxième partie à propos de dihydrogéno-1,2 disilanes variés).

C - Groupe Si-Cl

Dans les composés (1), (3) et (4) (dépliant III et IV) qui comportent deux atomes de chlore sur le même atome de silicium, on attend les deux vibrations de valence $\nu_a(SiCl_2)$ et $\nu_s(SiCl_2)$, auxquelles correspondent les bandes à 565 cm^{-1} (moyennes) et 509 cm^{-1} (faibles) absentes des dérivés ne renfermant qu'une liaison Si-Cl par atome de silicium.

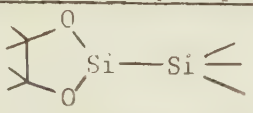
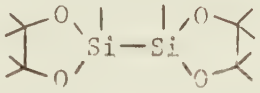
Les spectres de ces autres disilanes chlorés (8), (9), (19) à (22) (dépliants V et VI) présentent dans cette région deux absorptions :

- l'une, moyenne, à 517 ± 3 cm^{-1}, que nous attribuons à la vibration ν(Si-Cl) d'un chlore en position axiale,

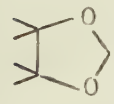
- l'autre, à 548 ± 2 cm^{-1} est d'intensité variable. Elle semble correspondre à la vibration ν(Si-Cl) d'un chlore en position équatoriale. Elle est absente dans le composé (8) où la structure, d'après les moments dipolaires, ferait intervenir deux atomes de chlore en position axiale et dans les composés à sept chaînons (19 et 21) de structure essentiellement trans, cette bande se révèle très faible.

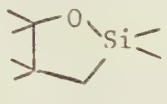
II - VIBRATIONS CARACTERISTIQUES DES HETEROCYCLES ETUDIES

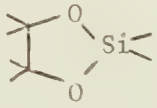
A - Dioxadisilacyclopentanes

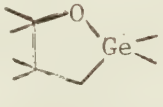



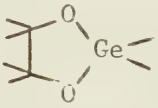
Les seuls composés comportant un cycle à cinq chaînons sont les dérivés (1) et (2) (dépliant III). Nous avons comparé leurs spectres à ceux du 1-3 dioxolanne (290), des oxasila- (291) et dioxasilacyclopentanes (292), des oxagerma- et des dioxastannacyclopentanes déjà étudiés (293), ou en cours d'étude au laboratoire (291).

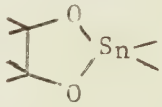

1,3 dioxolanne


oxasila-


dioxasila-


oxagerma-cyclopentane


dioxagerma-

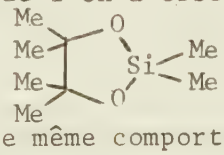

dioxastanna-

Dans le dioxolanne 1-3, les bandes fortes 1158, 1087, 1030, 961 et 939 cm^{-1} sont attribuées par S.A. BARKER et al. (290) aux vibrations du cycle ; la bande à 939 cm^{-1} correspond, d'après ces auteurs, à la vibration de fréquence 886 cm^{-1} du cyclopentane, l'élévation de fréquence étant due à la présence des atomes d'oxygène.

Les spectres des disilanes (1) et (2) (dépliant III) présentent deux très fortes absorptions à 973 et 926 cm^{-1}.

Pour préciser l'origine de ces bandes, nous avons réalisé un effet de solvant polaire sur le composé (2), au cours duquel les fréquences pointées à 973 cm^{-1} et 926 cm^{-1}, avec CS_2 comme solvant, se sont abaissées respectivement à 966 et 923 cm^{-1} (tableau CI) en présence d'un donneur de protons tel que le chloroforme. Nous avons remarqué, en outre, un balancement des intensités des deux bandes.

Nous attribuons ces absorptions aux vibrations de valence $\nu(CO)$ couplées avec une vibration du cycle, par analogie avec ce que l'on a observé pour l'hexaméthyl-2,2,4,4,5,5 dioxa-1,3 sila-2 cyclopentane



où un couple de bandes fortes (970-927 cm^{-1}) présentait le même comportement (293).

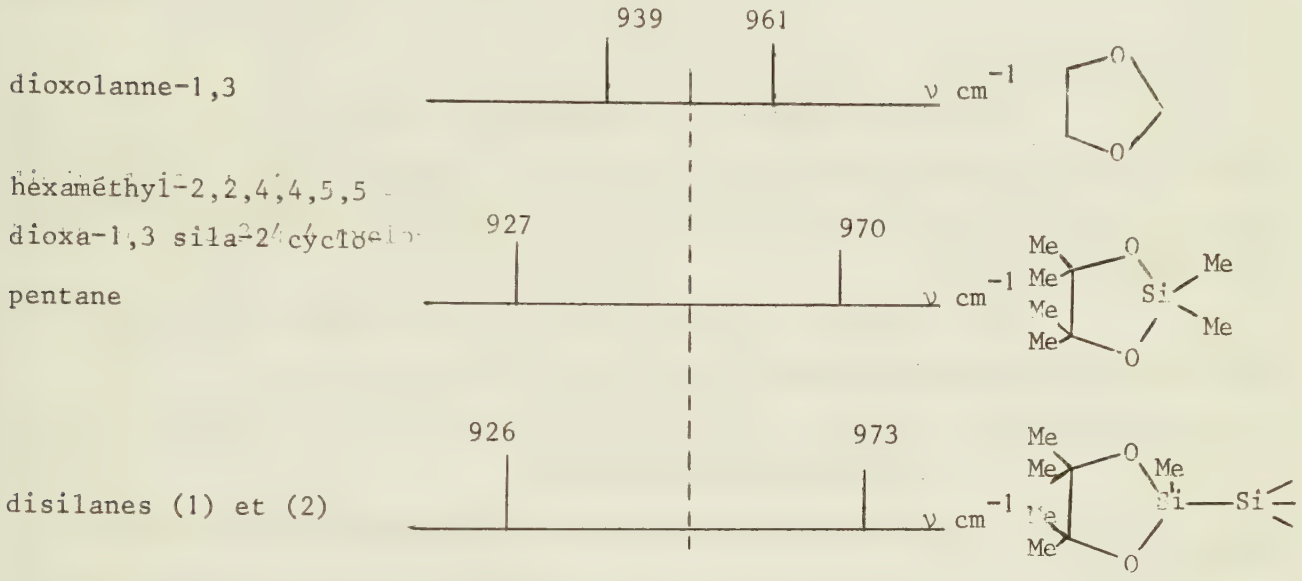
Si l'on remarque que la moyenne de ces fréquences est 950 cm^{-1} dans tous les cas, on peut penser que ces bandes ont la même origine mais avec un couplage différent. En effet, on peut prévoir que le couplage sera plus fort en série siliciée qu'en série carbonée, compte tenu de la plus forte tension du cycle et de l'interaction de substituants ; ce couplage tendra, par conséquent,

T A B L E A U CI

Déplacements des fréquences $\nu(CO)$, $\nu_a(OSiO)$ et $\nu_s(OSiO)$ en prenant le sulfure de carbone et le chloroforme comme solvants

N° composés	$\nu(CO)$		$\nu_a(OSiO)$ ou cycle		$\nu_s(OSiO)$		$\nu_m(OSiO)$
	CS_2	$CHCl_3$	CS_2	$CHCl_3$	CS_2	$CHCl_3$	CS_2
2	973 926	966 923	838	836	710	706	774
5	1030	1021	825	822	747	745	786
6	1023	1014	824	822	743	741	784
7	1022 990	1016 987	827	827	748	748	-
10	1025 991	1019 989	825	823	746	744	785
11	1023 992	1017 989	825	825	749	749	-
12	1030 999	1025 997	812	812	740	739	-
15	1013 986	1007 982	825	822	736	734	780
16	990 979	988 977	823	820	729	727	776
25	1030 1000	1027 998	825	825	740	740	-
26	1019 989	1015 985	825	822	738	737	781

à écarter davantage, en série siliciée, les fréquences de part et d'autre de la valeur moyenne 950 cm^{-1}. C'est ce que l'on observe, comme le montre le schéma ci-dessous :



L'attribution des autres bandes du cycle paraît beaucoup plus délicate.

On note une intense absorption à 1158 cm^{-1} pour les disilanes (1) et (2) que l'on retrouve dans le dioxolanne-1,3, le dioxa-1,3 sila-2 cyclopentane et le silacyclopentane (299). De même, les spectres des composés oxastanna- (293) et stanna- cyclopentanes (291) (293), présentent une bande à 1150 cm^{-1}. Il est donc probable qu'une absorption entre 1150 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} est caractéristique d'un cycle à cinq chaînons.

N.S. NAMETKIN et al. (294) indique une bande à 1017 cm^{-1} dans le méthyl-1 chloro-1 silacyclopentane à laquelle pourrait correspondre l'intense absorption à 1015 cm^{-1} dans les disilanes (1 et 2) et la bande à 1005 cm^{-1} du dioxa-1,3-sila-2 cyclopentane (292). Les spectres des méthyl-4 oxa-1 sila-2 et diméthyl-4,5 oxa-1 sila-2 cyclopentane (291) montrent également une absorption en moyenne vers 1010 cm^{-1}. Ce type de bande pourrait également être attribuée à un cycle à 5 chaînons renfermant un atome de silicium.

L'identification des vibrations faisant intervenir les atomes d'oxygène liés au silicium du cycle peut être réalisée grâce à un effet de solvant polaire.

La mise en solution de la molécule (2) dans le chloroforme montre un abaissement de 2 et 4 cm^{-1} pour les absorptions qui se trouvaient situées à 838 et 710 cm^{-1} avec CS_2 comme solvant (tableau CI). Ces bandes sont attribuées aux vibrations $\nu_a(OSiO)$ et $\nu_s(OSiO)$ respectivement.

Il est vraisemblable que les absorptions à 825 et 715 cm^{-1} du dérivé (1) ont la même origine. On remarque en effet que la moyenne de ces fréquences est, dans les deux cas, du même ordre mais que le couplage est plus fort dans le composé (2).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus (292) pour le dioxasilacyclopentane (845 et 732 cm^{-1}).

B - Dioxadisilacyclohexanes

1) - Disilane renfermant un groupe dioxa-1,3 sila-2 cyclohexane

Les spectres des dérivés (3), (4), (5) et (6) présentent tous une bande d'absorption très forte située respectivement à 1150, 1147, 1143 et 1149 cm^{-1}, que nous attribuons à une vibration caractéristique d'un cycle à six chaînons.

En effet, dans les dialkylsiladioxacyclohexanes étudiés précédemment (292), les bandes 1144 et 1143 cm^{-1} avaient été attribuées à une vibration du cycle.

De même, en série carbonée, le spectre du cyclohexane présente une bande à 1157 cm^{-1} affectée par F.A. MILLER (295) à une vibration de la chaîne.

Dans le 1-3 dioxanne, P. TARTE (296) relève une intense absorption à 1152 cm^{-1} qu'il attribue à cette même vibration.

Rappelons enfin que, dans les dibromo-, dibutyl- ou diphényl-stannacyclohexanes, M. BOURHIS (293) a relevé une absorption à 1151 ± 2 cm^{-1} qui

paraissait caractéristique d'un cycle à six chaînons.

Tous les spectres des disilacyclohexanes présentent une ou deux très fortes absorptions entre 950 et 1050 cm^{-1}.

Pour les composés (3), (4),(5) et (6), on les observe respectivement à 1025, 1023, 1030 et 1023 cm^{-1}.

Nous avons réalisé un effet de solvant polaire sur les molécules (5) et (6) au cours duquel les fréquences des bandes 1030 et 1023 cm^{-1} (solvant : CS_2), se sont abaissées à 1021 et 1014 cm^{-1} en présence d'un donneur de protons tel que le chloroforme. Nous attribuons ces absorptions aux vibrations de valence ν(CO) par analogie avec ce qui avait été observé dans le cas des dioxasilacyclohexanes (292).

Dans de telles molécules, c'étaient les bandes à 1095 et 1099 cm^{-1} qui étaient sensibles à l'effet de solvant polaire et qui avaient été affectées à ν(CO).

Nous remarquons une différence de fréquences appréciable pour les vibrations ν(CO) entre ces derniers composés et les disilanes (3), (4), (5) et (6), différence que nous avions déjà notée lors de l'étude où des alcoxydisilanes linéaires étaient comparés aux alcoxysilanes (111). Il semble que la présence de deux atomes de silicium provoque un abaissement de la fréquence ν(CO).

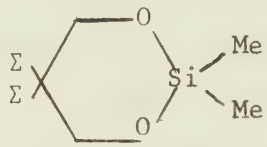
G.D. OSHESKY et al.(297) indiquent une forte absorption entre 950 et 1050 cm^{-1} qui serait due aux vibrations du cycle. Les bandes observées à 992 cm^{-1} dans les spectres des dérivés (3) et (4), et à 1005 cm^{-1} et 968 cm^{-1} pour (5) pourraient peut-être avoir la même origine, comme cela a déjà été signalé pour la bande à 975 cm^{-1} des dioxasila-et stanna-cyclohexanes (292) (293).

Une autre absorption vers 910 cm^{-1} est notée par C.D. OSHESKY et al. (297) ; elle est également signalée par F.J. BAJER et al. (300) et elle est présente dans les dérivés stanniques homologues (293).

Dans les spectres de nos disilanes, nous relevons une bande entre 912 et 942 cm^{-1} qui pourrait correspondre à une bande caractéristique du cycle comme les absorptions à 932 cm^{-1} des dioxasilacyclohexanes (292).

Dans tous les spectres des disilanes contenant le système dioxa-1,3 sila-2 cyclohexane, [dérivés (2) à (6)], on note une intense absorption à 824 ± 1 cm^{-1} qui pourrait correspondre à la vibration ν_a(OSiO) attendue

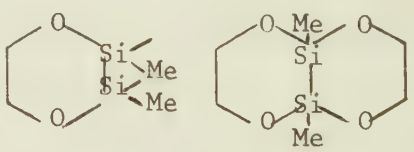
dans ce domaine de fréquences, par analogie avec les dioxa-1,3 sila-2 cyclohexanes.



Un effet de solvant polaire réalisé sur les composés (5) et (6) montre un abaissement de fréquences de 2 à 3 cm^{-1} de la bande à 824 cm^{-1} ; cependant, il a été observé une forte absorption à 832 cm^{-1} dans le 1-3 dioxanne (296) et vers 825 cm^{-1} dans tous les autres dérivés cyclohexaniques siliciés (292), attribuée à une respiration du cycle cyclohexanique (ν_o). On peut penser que dans les disilanes étudiés, la bande forte à 825 cm^{-1} correspond à une vibration du cycle en même temps qu'à la vibration ν_a(OSiO).

La vibration ν_s(OSiO) est plus difficile à identifier car elle est faible en infrarouge. Par analogie avec ce qui a été signalé pour les dioxasilacyclohexanes, elle doit se trouver entre 700 et 750 cm^{-1}. Les bandes à 743 cm^{-1} dans (6) et 747 cm^{-1} dans (5) pourraient lui correspondre ; elles se déplacent de 2 cm^{-1} avec le chloroforme (tableau CI).

La moyenne des fréquences proposées pour les ν(OSiO) conduit à ν_m(OSiO) = 784 cm^{-1} pour (6) et 786 cm^{-1} pour (5), ce qui est tout à fait compatible avec des résultats antérieurs (99) (100).

2) - Dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexane 

Comme dans le cas des disilanes renfermant un système du type dioxa-1,3 sila-2 cyclohexanes, nous attribuons la bande intense à 1147±3 cm^{-1}, observée pour les composés (7) à (16), à une vibration du cycle à six chaînons. Il est important de noter du point de vue IR que parmi ces six composés, les dérivés bicycliques (14 et 15) contiennent des vibrateurs O-Si-O et C-O-Si, alors que les composés monocycliques présentent seulement des vibrateurs C-O-Si excepté pour le dérivé 10 qui renferme comme les systèmes bicycliques les deux types de vibrateurs.

Les spectres de vibration des dérivés monocycliques (7) à (11) présenteront des bandes attribuables à ν_a(COSi) (forte en IR) et à ν_s(COSi) (forte en Raman) alors que ceux des dérivés bicycliques (14), (15) et (16) auront des bandes ν(COSi), ν_a(OSiO) et ν_s(OSiO).

On observe dans tous les composés (7) à (16) une bande extrêmement forte entre 1005 et 1030 cm^{-1} qui s'abaisse de 6 cm^{-1} environ quand on utilise du chloroforme comme solvant (composés (7), (10), (11), (12), (15) et (16) (tableau CI).

Les spectres des disilanes monocycliques (7) à (11) présentent une absorption à 1023 ± 1 cm^{-1} que nous attribuons à la vibration antisymétrique ν_a(COSi) comme dans les triméthylalcoxysilanes (100). La vibration ν_s(COSi) faible en infrarouge pourrait se situer à 635 cm^{-1} environ, bande dont la fréquence est légèrement affectée par l'effet de solvant.

Pour les dérivés phénylés (12) et (13), une bande est observée vers 1000 cm^{-1}, respectivement à 1030 et 1010 cm^{-1}. Dans ces deux dérivés, les vibrations ν(COSi) peuvent se coupler avec les vibrations du cycle benzénique, ce qui peut modifier les fréquences (101).

Dans les spectres des composés bicycliques (14) à (16), la bande la plus intense qui se situe à 1013, 1012 et 1005 cm^{-1} respectivement est attribuable à une vibration ν(CO). On remarque que ces fréquences sont inférieures à celles que l'on trouve pour les composés monocycliques, ce qui s'explique par un couplage moins important entre les vibrateurs CO et SiO. C'est pourquoi nous attribuons cette absorption à une vibration ν(CO) plutôt qu'à une vibration couplée ν_a(COSi). Effectivement, pour les vibrations ν_s(COSi), on note une bande très faible pour les composés bicycliques de structure cis (14) et (16), et cette bande est absente pour le composé (15) de structure trans.

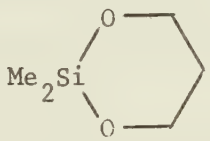
Les vibrations ν_a et ν_s(OSiO) prévues pour les structures bicycliques correspondent aux bandes 824 ± 1 cm^{-1} et 732 ± 2 cm^{-1} respectivement car elles sont sensibles à un effet de solvant polaire.

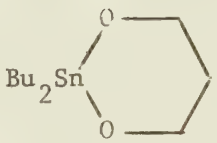
Dans les dérivés monocycliques, on trouve dans cette région une bande qui ne peut évidemment pas être attribuée à ce type de vibration puisque la structure ne renferme pas de vibrateur OSiO; nous avons d'ailleurs vérifié que dans le cas du composé VII cette bande, située ici à 827 cm^{-1}, est insensible à un effet de solvant (voir tableau CI); par contre dans le cas du dérivé monocyclique (10) qui comporte un groupe MeO lié à chaque atome de silicium, la bande à 825 cm^{-1} paraît attribuable cette fois au vibrateur OSiO car elle subit un glissement par effet de solvant. En définitive la bande située vers 825 cm^{-1}, observée dans le spectre de tous les autres dérivés monocycliques (7 à 9 et

11 à 13), paraît alors attribuable à une vibration du cycle, comme nous l'avons déjà envisagé pour les disilanes renfermant un groupe dioxa 1-3 sila-2 cyclohexane.

Il en est de même de la bande à 922 ± 10 cm^{-1}, que nous attribuons à une vibration de cycle par analogie avec les résultats de F.J. BAJER (300).

Enfin une série de bandes de fréquences allant de 986 à 999 cm^{-1}, légèrement affectée par l'effet de solvant (1 à 3 cm^{-1}) nous semble également caractéristique d'un tel hétérocycle comme dans les dioxa-sila- et stannacyclohexanes.





- Dioxadisilacycloheptanes

Pour tous ces composés (dépliant VI), on relève un couple de bandes intenses situées approximativement à 990 et à 1020 cm^{-1} et des bandes de fréquences assez constantes à 904 ± 1 et 741 ± 1 cm^{-1}.

Pour les dérivés monocycliques (17) à (24), les deux fortes absorptions situées respectivement à 1024 ± 4 cm^{-1} et 989 ± 1 cm^{-1} sont attribuées à des vibrations faisant intervenir ν_a(COSi). Il en est de même pour les bandes à 1030 et à 1000 cm^{-1} du composé (25) où l'effet de solvant polaire a montré un abaissement de 3 et 2 cm^{-1} quand on passait d'une solution dans CS_2 à une solution dans $HCCl_3$ (tableau CI).

Nous situons la vibration symétrique ν_s(COSi) à 633 ± 3 cm^{-1} car d'une part sa fréquence s'abaisse de 1 à 2 cm^{-1} par l'effet de solvant et car, d'autre part, elle est absente ou très faible dans les spectres des dérivés bicycliques (26) à (29).

Dans les disilanes bicycliques, nous attribuons le couple de bandes intenses 1016 ± 3 et 989 ± 1 cm^{-1}, abaissées de 4 à 5 cm^{-1} par l'effet de solvant, non pas à des vibrations ν_a(COSi) mais à des vibrations ν(CO).

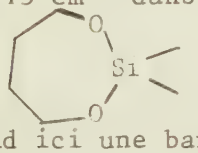
En effet, dans ces dérivés, les couplages des vibrateurs CO et SiO sont différents de ceux des dérivés monocycliques. Outre la vibration ν(CO), on attend les vibrations ν_a et ν_s(OSiO) auxquelles correspondent les bandes à 824 ± 1 cm^{-1} et 735 ± 3 cm^{-1} sensibles à l'effet de solvant (2 cm^{-1}).

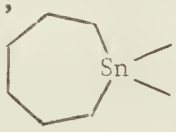
Examinons maintenant les vibrations du cycle.

Nous venons d'identifier une bande à 990 cm^{-1} dans les deux séries de composés comme étant une vibration faisant intervenir les atomes d'oxygène ; du fait que sa fréquence demeure constante et qu'elle est également présente pour les dioxa-1,3 sila-2 cycloheptanes (292), nous pensons qu'elle peut provenir en partie aussi d'une vibration du cycle.

Une forte bande est observée à 1119 cm^{-1} dans le dioxepanne

Cette bande se retrouve à 1122 cm^{-1} dans les dioxasilacycloheptanes et à 1115 cm^{-1} dans les stannacycloheptanes ;





il lui correspond ici une bande faible à 1122 cm^{-1} dans tous les dioxadisilacycloheptanes. Cette bande, absente dans les autres systèmes cycliques, paraît caractéristique d'un hétérocycle à sept chaînons.

On note dans tous les composés (17) à (29) une bande à 905 ± 2 cm^{-1} que l'on retrouve dans d'autres cycles à sept chaînons : 915 cm^{-1} dans le dioxepanne (298), 903 cm^{-1} dans les dioxasilacycloheptanes (293) et 904 cm^{-1} dans les silacycloheptanes (294). Elle nous paraît caractériser aussi l'hétérocycle à sept chaînons.

La bande à 825 cm^{-1}, attribuée à ν_a(OSiO) dans les composés bicycliques, est présente également dans d'autres dérivés tels que (23) et 24. Nous pensons qu'elle provient des vibrations du cycle faisant plus ou moins intervenir SiO.

On remarque donc que pour tous ces disilanes mono- ou bicycliques, quels que soient les substituants, des fréquences de vibrations du cycle restent constantes, à savoir : 1122, 988-1000, 903-905, 825 cm^{-1}. Par contre, les fréquences des vibrations de valence ν(CO) ou ν_a(COSi) occupent une position

variable suivant le type de cycle considéré:

- au-dessus de 1020 cm^{-1} pour les composés monocycliques,
- au-dessous de 1020 cm^{-1} pour les dérivés bicycliques.

CONCLUSION

L'étude des spectres infrarouges des disilanes cycliques a permis de mettre en évidence un certain nombre de bandes qui nous paraissent caractéristiques des cycles à cinq, six ou sept chaînons.

Nous indiquons dans le tableau (CII) les fréquences des bandes attribuées à ces différents cycles. L'examen d'un tel tableau entraîne quelques remarques :

1°)-Entre 900 et 1030 cm^{-1}, la bande la plus forte du spectre correspond à une vibration ν(CO) ou ν_a(COSi) ce que confirme un effet de solvant polaire. Dans cette région, en général, les autres bandes fortes proviennent de vibrations du cycle.

2°)-La comparaison des disilanes monocycliques ne renfermant pas de groupe phényle lié aux atomes de silicium met en évidence une augmentation de la fréquence de la vibration ν(CO) ou ν_a(COSi) quand la taille du cycle augmente : 973-926 cm^{-1} pour les cycles à cinq chaînons, 1022-1025 cm^{-1} pour les cycles à six chaînons, 1020-1030 cm^{-1} pour les cycles à sept chaînons.

Cette remarque est analogue à celle faite lors de l'étude de siloxanes cycliques (299).

3°)-Dans les disilanes bicycliques (14) à (16) et (26) à (29), la fréquence de la vibration ν(CO) se situe à 1005-1013 cm^{-1} dans les dérivés à sept chaînons.

En dehors de cette légère différence de fréquences quand la taille du cycle varie, on note une diminution d'une dizaine de cm^{-1}, au moins, quand on passe d'un dérivé monocyclique à un dérivé bicyclique renfermant des cycles de même taille que le composé monocyclique.

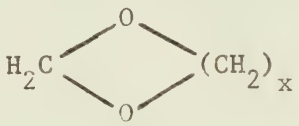
4°)-Tous les disilanes présentent une absorption entre 1122 et 1160 cm^{-1} : pour les cycles à cinq chaînons entre 1150 et 1160 cm^{-1} , pour les cycles à six

T A B L E A U CII

Attributions des principales fréquences I.R. des différents cycles à 5,6 et 7 chaînons

Cycles à 5 chaînons		Cycles à 6 chaînons				Cycles à 7 chaînons	
		enchaînements Si(O)(O) (O en 1,3)		enchaînements Si(O)Si(O) (O en 1,4)			
Fréquences	Attributions	Fréquences	Attributions	Fréquences	Attributions	Fréquences	Attributions
1150-1160	cycle	1150-1140	cycle	1150-1143	cycle	1122	cycle
1015	cycle+r(CH_3)	1030-1020	ν(CO)	1030-1005	ν(CO) ou ν_a(COSi)	1030-1020	ν_a(COSi) monocycliques
						1019-1014	ν(CO) bicycliques
973-926	cycle+ν(CO)	1005-968	cycle	999-986	cycle	1000-988	cycle + ν(CO) ou ν_a(COSi)
		932-912	cycle	933-912	cycle	905-903	cycle
838-825	ν_a(OSiO)	823-825	ν_a(OSiO)+cycle	824-826	ν_a(OSiO)+cycle	824-825	ν_a(OSiO)+cycle
710	ν_s(OSiO)	748	ν_s(OSiO)	746-729	ν_s(OSiO)	735-741	ν_s(CSiO)
				630-635	ν_s(COSi)	635-630	ν_s(COSi)

chaînons entre 1140 et 1150 cm^{-1} et pour les cycles à sept chaînons à 1122 cm^{-1}, ce qui est en accord avec les observations de H.WUNDERLICH (301) dans d'autres séries carbonées.



x = 2,3,4 ou 5

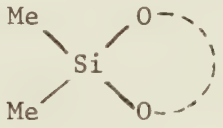
5°)-Les spectres des dérivés cycliques à six chaînons présentent une bande de cycle entre 912 et 933 cm^{-1}, ceux des dérivés cycliques à sept chaînons une bande forte à 904 ± 1 cm^{-1}, absente des spectres des autres disilanes cycliques. Cette bande, comme celle à 1122 cm^{-1}, peut donc caractériser facilement un disilane cyclique à sept chaînons.

Cette étude permet donc de différencier les disilanes cycliques qu'ils soient à cinq, six ou sept chaînons ou qu'ils comportent un ou deux cycles.

CHAPITRE III

REACTIONS DE TRANSALCOXYLATION DU DIMETHYL-1,2 TETRAMETHOXYDISILANE AVEC DES DIOLS

En série monosiliciée, dès 1947, R.H. KRIEBLE et C.A. BURKHARD (252) obtenaient des dioxa-1,3 sila-2 cycloalcanes :



par action de diols sur le diméthyldichlorosilane, Me_2SiCl_2 , ou par réaction de transalcoxylation de diméthyldialcoxysilanes, $Me_2Si(OR)_2$ par des diols.

Par la suite, plusieurs auteurs étudièrent ces réactions (303) à (307) et en particulier M.N. SPRUNG (254) et H.S. STAUDINGER et W. HAHN (253) qui isolèrent parfois des polymères définis, linéaires ou cycliques.

Il est à noter que la formation des dioxa-1,3 sila-2 cycloalcanes peut aussi se faire par d'autres voies, par exemple, en prenant des diesters (308) tels que $R_2Si(OCOMe)_2$.

Selon les cas, on peut obtenir des composés cycliques monomères, dimères, tétramères, etc.

Les premiers, R. CALAS et P. NICOU (255), étudiant les réactions des diols-α avec le diméthyldichlorosilane, Me_2SiCl_2, et le méthyl-

dichlorosilane, $HMeSiCl_2$, ont proposé, comme nous l'avons vu, des règles de prévision des structures obtenues (monomères, dimères) essentiellement basées sur la considération des effets stériques. Par la suite, J.C. POMMIER, J. VALADE et R. CALAS (256) confirmaient et complétaient ces règles, en particulier par des considérations sur la chelation dans les diols employés et sur l'intervention de liaisons de coordination entre molécules des dérivés monocycliques formés.

Par contre, jusqu'ici, ce type de réaction n'a guère été étudié avec les tétraalcoxydisilanes et les tétrachlorodisilanes. Seul un brevet japonais daté de 1970 (309) fait état de l'obtention de polymères par action de polyéthylèneglycols sur $Me_2Si_2(OEt)_4$ en particulier.

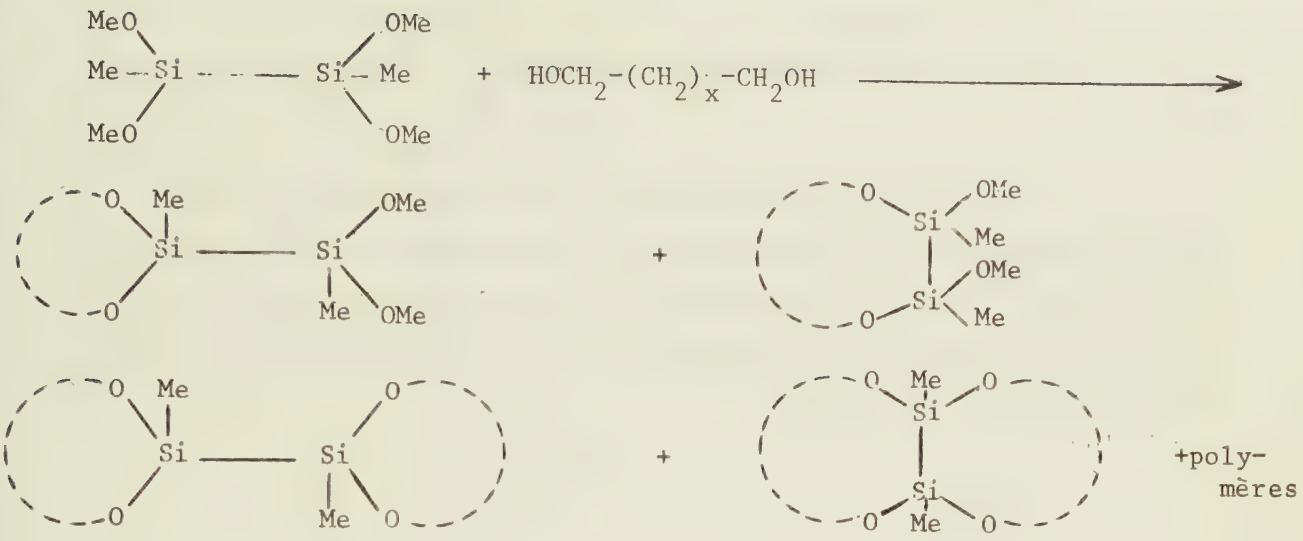
Pour notre part, nous avons effectué des transalcoxylations en choisissant des conditions favorisant la formation de composés cycliques monomères (grande dilution dans le dichloroéthane).

Remarquons tout d'abord qu'il était très difficile d'entreprendre cette étude à partir du diméthyl-1,2 tétrachlorodisilane, puisque ce composé, comme nous l'avons vu précédemment, ne peut pas être obtenu pur.

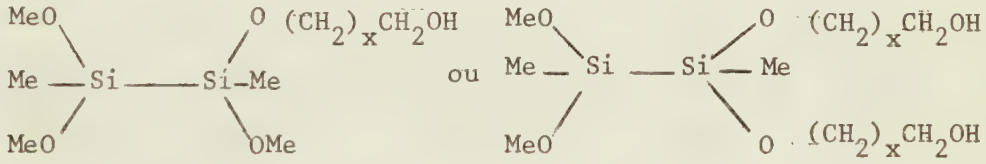
Nous avons donc pris comme disilane de départ des tétraalcoxydisilanes et, en particulier, le diméthyltétraméthoxydisilane , $Me(MeO)_2Si-Si(OMe)_2Me$ avec lequel nous avons effectué la majorité de nos essais.

Avec certains diols, nous verrons que l'on obtient, à côté de polymères, un mélange de composés mono et bicycliques.

Notons que seuls certains diols α et β nous ont permis d'obtenir des composés cycliques, alors que les diols δ ou γ conduisent uniquement à des polymères.



Parmi tous les solvants employés, (benzène, CCl_4, éther..), le dichloro-1,2 éthane s'est révélé le meilleur pour préparer les composés cycliques. Nous avons ainsi pratiquement supprimé la formation de composés tels que les deux suivants, qui se révélaient très gênants lors de l'isolation des composés cycliques :

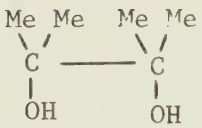


L'identification des composés cycliques formés fut facile à partir du moment où nous les avions synthétisés par d'autres voies, précisées dans le chapitre premier de cette troisième partie.

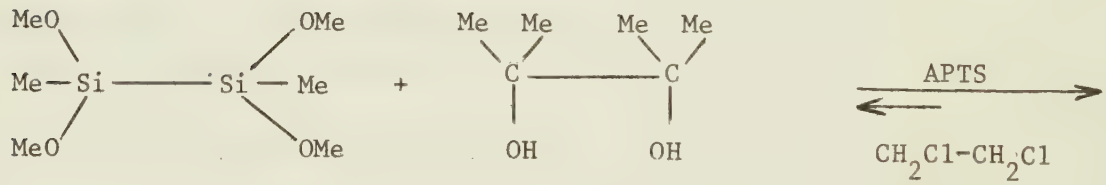
I - DIOLS α

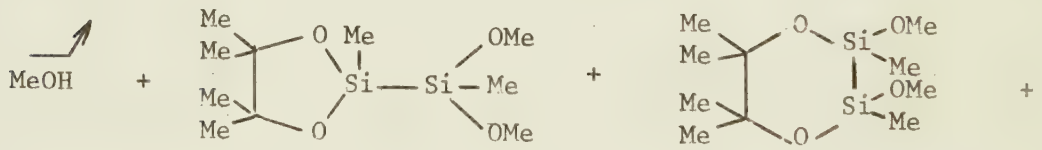
Parmi les diols α, quatre composés nous ont permis d'obtenir des dérivés cycliques; ce sont : le diméthyl-2,3 dihydroxy-2,3 butane (pinacol), le dicyclopentyl—1,1' diol -1,1' , le dicyclohexyl—1,1'diol -1,1' et le cis cyclohexane diol-1,2 ; tous les autres diols utilisés, en particulier les diols primaires, conduisent à des polymères.

A - Pinacol.

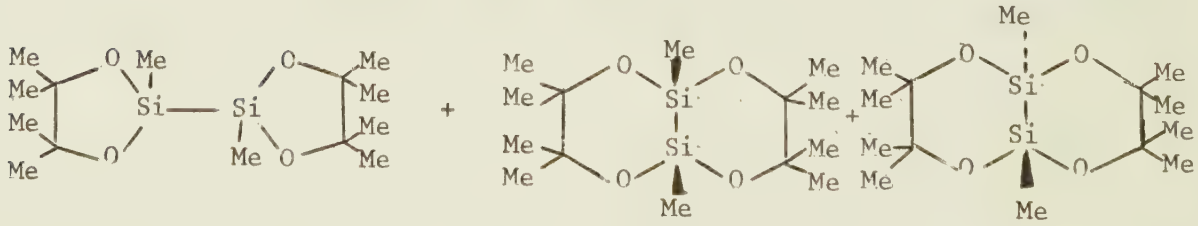


Par action du pinacol sur le diméthyl-1,2 tétraméthoxydisilane, dans le dichloroéthane et en présence de quantités catalytiques d'acide p-toluène sulfonique, nous obtenons, par déplacement de l'équilibre en distillant le méthanol au fur et à mesure de sa formation, l'ensemble des produits suivants :





(P) Rdt. : 1 % (K) Rdt. : 8 %



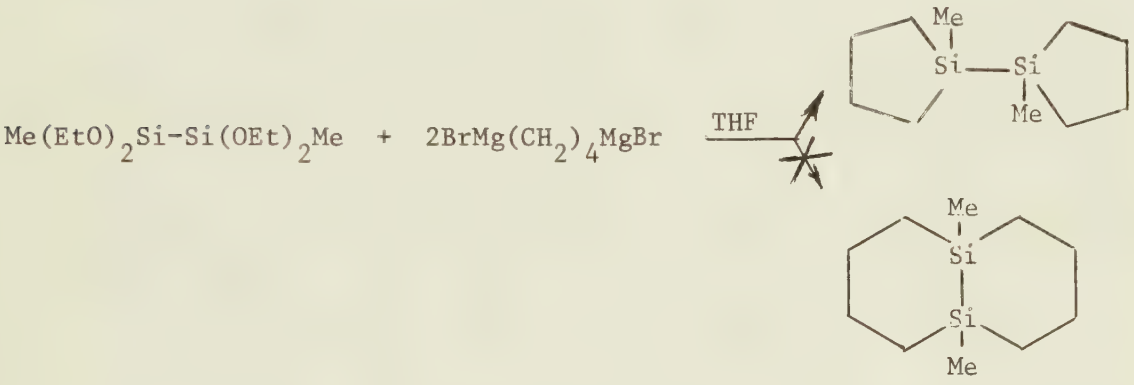
(U) Rdt. : 14 % cis (W_1) trans (W_2) Rdt.:9 %

\+ polymères

Par CPV, nous avons pu séparer ces différents produits et analyser le mélange formé.

Cependant, il y a toujours une légère décomposition des produits analysés.

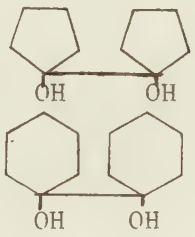
Il est à remarquer tout d'abord que les composés (W_1) et (W_2) sont obtenus, dans les présentes conditions, en même temps que le disilane (U), alors que par action du dimagnésien du dibromo-1,4 butane sur $Me(EtO)_2Si-Si(OEt)_2Me$ dans le THF, K. TAMAO et M. KUMADA (311) n'observèrent que la formation du bis-1,1' (méthyl-1 sila-1 cyclopentane).



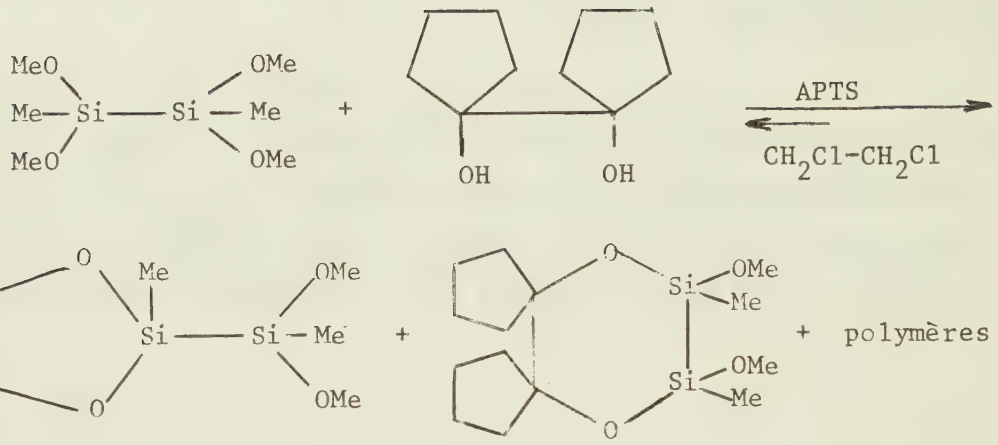
Notons aussi que nous obtenons, en quantité faible il est vrai, le dérivé trans (W_2) alors que le composé homologue en série carbonée n'a jamais pu être préparé jusqu'ici (289) .

B - Dicyclopentyl -1,1' diol -1,1'

et dicyclohexyl -1,1' diol -1,1'

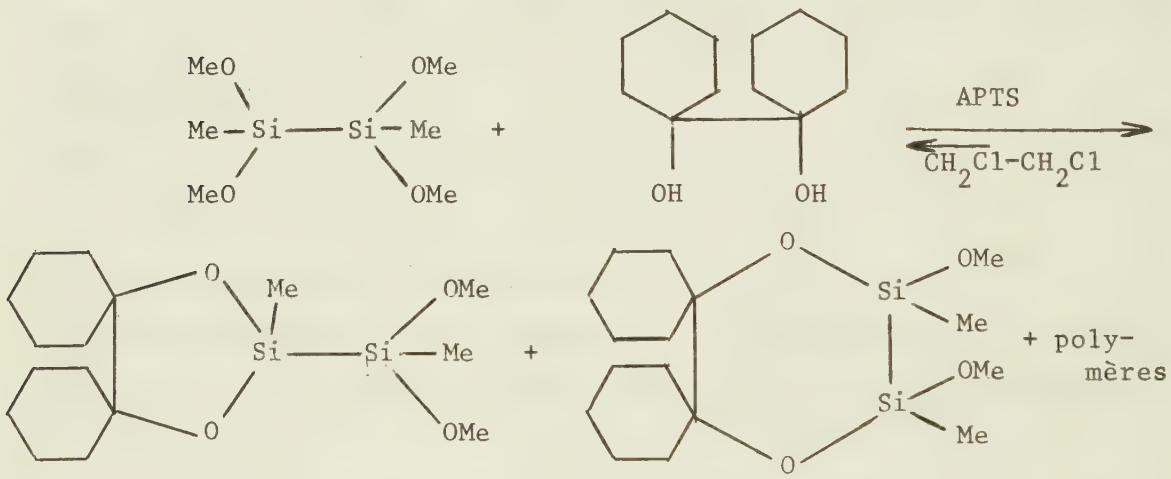


Avec ces diols, nous avons seulement isolé les composés monocycliques.



(S_1) Rdt. : 3 %

(K_1) Rdt. : 10 %

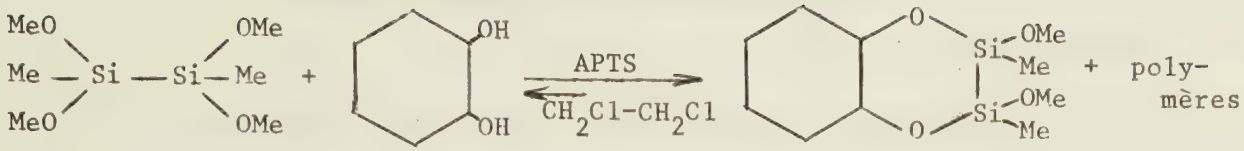


(S_2) Rdt. : 3 %

(K_2) Rdt. : 8 %

C - Cis cyclohexanediol-1,2

Avec ce composé, nous n'avons pu isoler qu'un seul composé cyclique identique à celui que nous avions synthétisé précédemment, par une autre voie indiquée dans le chapitre premier de cette troisième partie.



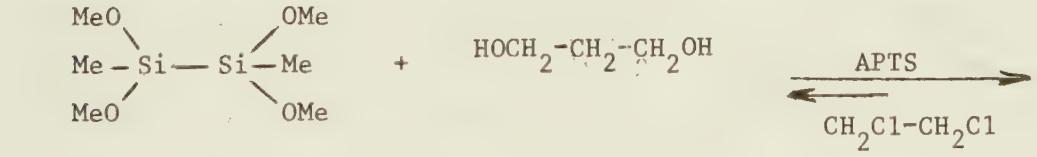
cis (K$_2$) Rdt. : 13 %

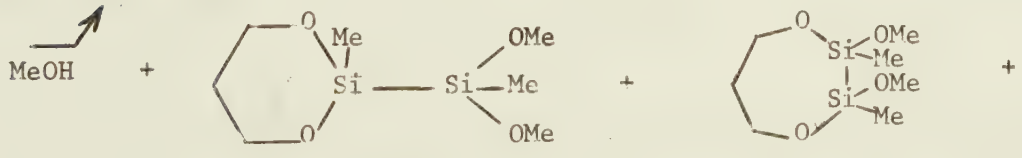
II - DIOLS β

Les réactions de transalcoxylation ont été effectuées avec deux diols β , le propanediol-1,3 et le diméthyl-2,2 propanediol-1,3. Dans tous les cas nous avons pu obtenir l'ensemble des composés mono et bicycliques attendus avec des rendements globaux en composés cycliques (45 % environ) supérieurs à ceux obtenus avec les diols α (30 % environ).

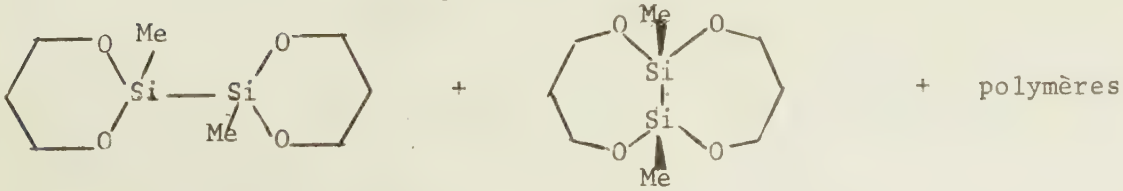
A - Propanediol-1,3, $HOCH_2-CH_2-CH_2OH$

En utilisant le mode opératoire que nous avons décrit pour les diols α , nous avons pu obtenir :





(T$_1$) Rdt. : 15 % (L$_1$) Rdt. : 4 %



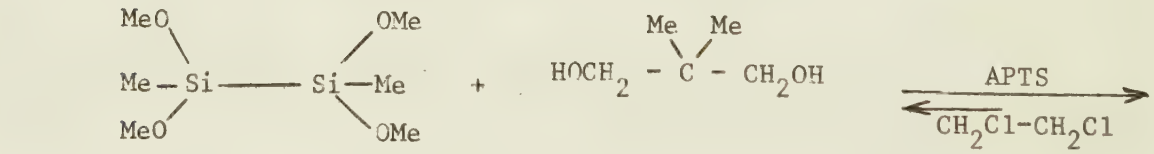
(V$_1$) Rdt. : 20 % cis (X$_1$) Rdt. : 4 %

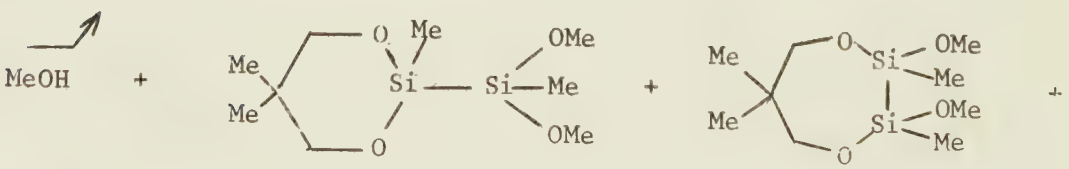
Il est à noter que dans ce cas, les composés à six chaînons (T_1) et (V_1) sont obtenus plus facilement que les composés à sept chaînons (L_1) et (X_1) .

De plus, le composé (X) qui peut avoir deux isomères cis (X_1) et trans (X_2) séparables par CPV ne donne ici qu'un pic dont le temps de rétention correspond à celui du dérivé cis (X). La valeur de son moment dipolaire (μ = 2,4 D), semblable à celle du composé cis obtenu selon la méthode vue dans le chapitre premier (μ = 2,3 D) , confirme ces conclusions.

B - Diméthyl-2,2 propanediol-1,3, $HO-CH_2-C(Me)_2-CH_2OH$

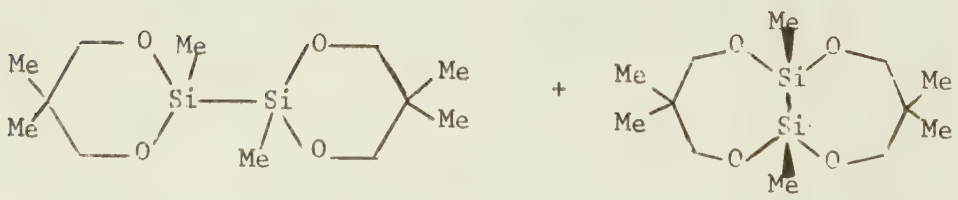
Comme avec le propanediol-1,3, le diméthyl- 2,2 propanediol-1,3 donne la plupart des composés mono et bicycliques attendus .





(T_2) Rdt. : 14 %

(L_2) Rdt. : 5 %



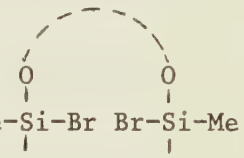
(V_2) Rdt. : 22 %

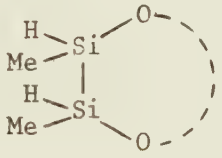
cis (Y_1) Rdt. : 4 %

Comme dans le cas précédent, nous n'avons pu isoler que le composé cis (Y_1) : en effet, le temps de rétention , en CPV, du dérivé isolé ici est égal à celui de l'isomère cis obtenu selon la méthode décrite dans le chapitre II. De plus, les valeurs des moments dipolaires de (Y_1), préparé selon les deux modes de synthèse , sont identiques (μ = 2,5 D) .

IV - CONCLUSION

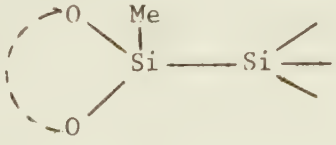
L'ensemble des réactions que nous avons mises au point au cours de ce travail nous ont permis de synthétiser un grand nombre de disilanes mono et bicycliques variés.

C'est ainsi que l'application aux composés  de l'une des méthodes de préparation employées pour synthétiser des dihydrogéno-1,2 disilanes, nous a permis d'obtenir des dihydrogéno-1,2 disilanes cycliques de la forme :



produits de base pour la préparation de divers autres disilanes soit monocycliques du même type, soit bicycliques.

Par ailleurs, grâce à l'emploi de composés mercuriques de formule générale nous avons réussi à synthétiser des disilanes cycliques de la forme :



à partir desquels nous sommes passés à des systèmes bicycliques.

Les études physicochimiques (moments dipolaires, spectrométrie de masse, RMN, IR) de tous ces nouveaux dérivés nous ont permis de préciser leur structure. En particulier, au cours d'une étude infra-

rouge, nous avons mis en évidence des bandes caractéristiques de ces types de cycles à 5, 6 ou 7 chaînons.

La plupart des composés ainsi synthétisés ont servi de référence pour élucider la structure des dérivés hétérocycliques obtenus par des réactions de transalcoxylation de diols α ou β sur le tétraméthoxydisilane symétrique.

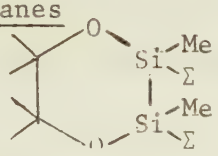
PARTIE EXPERIMENTALE

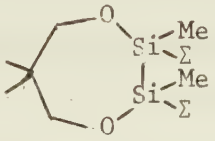
CHAPITRE PREMIER

SYNTHESES DE DISILANES MONO ET BICYCLIQUES

I - COMPOSES MONOCYCLIQUES

A - Dihydrogéno-, dihalogéno- ou dialcoxy-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes ou cycloheptanes





Σ = H,Cl,Br ou OMe

1) - Dihydrogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes et cycloheptanes

a) Diols α

α) Préparation des diols α

α-1) Pinacol

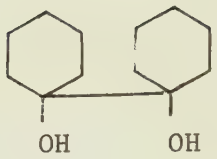
Pour préparer le pinacol, nous avons utilisé la méthode préconisée par R. ADAMS, F.W. ADAMS et vérifiée par H. CLARKE et R. PHILLIPS (310).

Par ce procédé on obtient, par action du mélange $Mg+HgCl_2$ sur l'acétone, dans un premier stade, l'hydrate de pinacol qui est ensuite déshydraté pour obtenir le diméthyl-2,3 butanediol-2,3 (pinacol) (Rdt. : 50 %)

α-2) Dicyclopentyl-1,1' diol-1,1'

Pour préparer ce diol α, nous avons employé la méthode décrite par J. BARNET et al. (312), qui consiste à faire réagir le mélange $Al+HgCl_2$ sur la cyclopentanone (Rdt. : 32 %).

α-3) Dicyclohexyl -1,1' diol—1,1'



Ce diol a été préparé suivant la méthode précédente (312) (Rdt : 35 %).

α-4) Cis cyclohexanediol-1,2

Nous avons employé, pour préparer ce composé, la méthode de V. FREDERICK et al. (313), qui conduit à l'isomère cis pur en additionnant de l'iode au cyclohexène puis en faisant réagir l'eau sur le composé d'addition en milieu acétique (Rdt : 66 %).

β) Préparation des composés du type (D)

HMePhSiCl	:	31,2 g (0,2 mole)
Pinacol	:	11,8 g (0,1 mole)
Et_3N	:	33,0 g (0,3 mole)
Ether anhydre	:	150 cm^3

Nous additionnons à température ambiante, goutte à goutte, le composé chlorosilicié dilué dans 50 cm^3 d'éther anhydre, au pinacol dissous dans 100 cm^3 d'éther anhydre en présence de la triéthylamine.

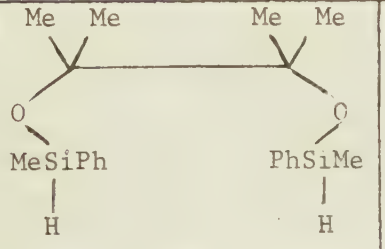
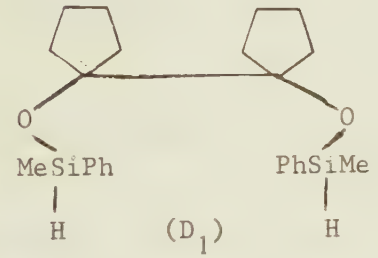
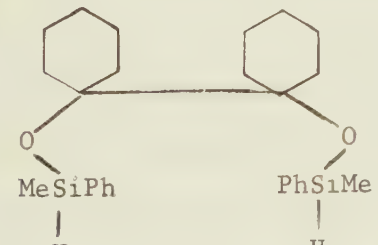
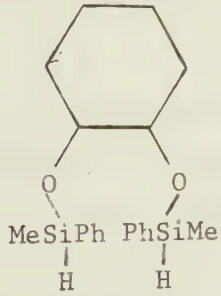
Après refroidissement et filtration pour éliminer le chlorhydrate formé, nous obtenons par distillation : 23,80 g de (D) (Rdt. : 65 %).

E = 165-167°/1mmHg $\qquad n_D^{20}$: 1,5522

Le mode opératoire est identique pour tous les autres diols α et les analyses des produits ainsi obtenus sont mentionnées dans le tableau (CIII).

T A B L E A U CIII

Analyse des composés du type (D)

N°	Composé	Rdt. %	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :		
				C	H	Si
1	 (D)	65	358,6	66,98 67,35	8,43 8,40	15,67 15,55
2	 (D_1)	58	410,7	70,32 71,03	8,36 8,43	13,68 13,53
3	 (D_2)	56	438,8	71,17 71,16	8,73 8,80	12,80 12,69
4	 (D_3)	49	356,6	67,36 68,00	7,91 8,01	15,75 15,92

γ) Préparation des composés du type (E)

Dans tous les cas, nous avons employé une méthode analogue à celle de F. FEHER, P. PLICHTA et R. GUILLERY (272).

Prenons l'exemple de la préparation du composé (E) :

Composé (D)	: 20,0 g (0,056 mole)
Br_2	: 17,6 g (0,11 mole)
Pentane	: 200 cm^3

Le pentane employé a été traité préalablement par l'acide sulfurique concentré pour éliminer les hydrocarbures non saturés.

On fait tomber goutte à goutte le brome, dilué dans 50 cm^3 de pentane, sur le composé (D) dilué dans 150 cm^3 de pentane ; les produits sont dégazés avant réaction ; durant toute l'addition, le ballon est plongé dans un bain carboglace/acétone (-70°). L'expérience s'effectue sous atmosphère d'argon.

Après addition, on laisse le mélange revenir à température ambiante puis on distille sous vide pour éliminer le solvant.

On recueille, par distillation, 15,4 g d'un mélange contenant PhBr, HMePhSiBr et $HMeSiBr_2$ et 13,0 g de (E) renfermant environ 5 % du composé (D) de départ.

En fin de distillation, on obtient 8 g de résidus.

Tous les autres composés du type (E) sont préparés d'une manière analogue, l'addition du brome étant, toutefois, effectuée entre -20° et -30° seulement.

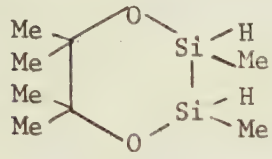
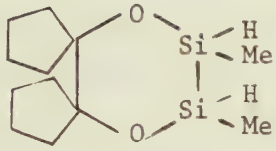
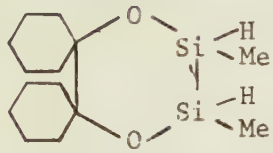
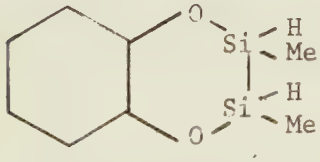
δ) Préparation des dihydrogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes (F), (F_1), (F_2), (F_3)

Immédiatement après avoir isolé les composés du type (E), nous les avons fait réagir selon la méthode employée dans la deuxième partie pour préparer les tétraaryldisilanes (Méthode de H. GILMAN) (170)(171) (page 265).

Composé (E)	: 13,0 g (0,25 mole)
Mg	: 1,25g (0,05 mole)
THF	: 100 cm^3

T A B L E A U CIV

Principales caractéristiques et analyses des dihydrogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes

N°	Composé	E°/mmHg	n_D^{20}	Rdt %	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :		
						C	H	Si
1	 (F)	85/25	1,4627	44	204,4	47,00 47,33	9,86 9,89	27,48 27,88
2	 (F_1)	100/25	1,4776	36	256,5	56,19 56,35	9,43 9,45	21,90 21,97
3	 (F_2)	88/1	1,4793	21	284,6	59,09 59,35	10,00 9,92	19,74 20,06
4	 (F_3)	90/25	1,4552	33	202,4	47,47 47,29	8,96 8,97	27,76 27,93

Après élimination du solvant, par distillation, on recueille 2,25 g de (F) (Rdt : 44 %).

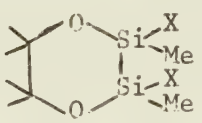
Tous les autres composés du même type (F_1,F_2,F_3) sont préparés d'une manière identique.

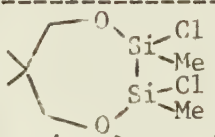
b) diols β

Préparation des composés du type(G)

Nous avons utilisé pour cette préparation la suite de réactions mise au point pour aboutir aux composés de type (F). Nous avons ainsi obtenu les deux dihydrogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cycloheptanes, dont les principales caractéristiques, ainsi que celles des produits intermédiaires, sont rassemblées dans le tableau CV.

2) - Dihalogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes et cycloheptanes.





a) Préparation à partir de composés du type (F)

Prenons comme exemple l'halogénation de (F).

α) Réaction sous irradiation à 15°

Composé (F)	: 2,04 g (0,01 mole)
$HCCl_3$	: 6,5 g (0,05 mole)

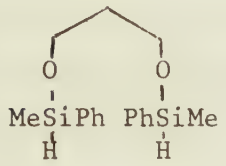
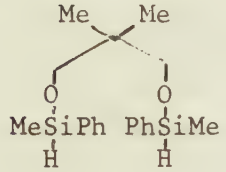
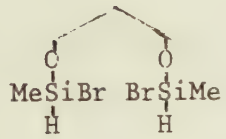
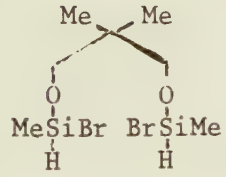
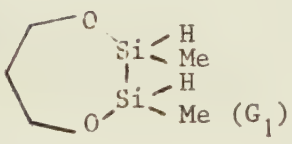
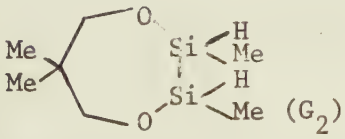
Nous opérons dans une enceinte maintenue à une température de 15° comme vu précédemment (page 298).

Au bout de 2 heures, après observation en IR de la disparition de la bande ν(SiH), nous séparons les produits formés par distillation.

Après élimination de CH_2Cl_2 et de $HCCl_3$ en excès ainsi que de polychlorodisilanes, nous obtenons 1,2 g d'un mélange des isomères cis (H_1) et trans (H_2) de l'hexaméthyl-2,3,5,5,6,6 dichloro-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexane (Rdt. : 45 %).

T A B L E A U CV

Principales caractéristiques et analyses des dihydrogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cycloheptanes, ainsi que celles des produits intermédiaires.

N°	Composé	E°/mmHg	n_D^{20}	M théorique	Analyse Calc. % / Tr. C	H	Si
1		155/1	1,5423	316,6	64,50 64,31	7,64 7,55	17,75 17,88
2		160/1,5	1,5416	344,6	66,22 65,85	8,19 8,11	16,30 16,60
3		-	1,5116	322,2	18,64 18,58	4,38 4,35	17,43 17,71
4		-	1,5183	352,2	23,87 23,69	5,72 5,66	15,95 16,20
5		55/25	1,4450	162,3	36,99 36,55	8,69 8,65	34,61 35,14
6		71/25	1,4483	190,4	44,16 43,87	9,53 9,50	29,51 29,73

Notons que les isomères cis et trans sont séparables par CPV (colonne de silicone SE 30 à 20 % sur chromosorb). Toutefois, ils sont isolés par CPV préparative avec un rendement inférieur à 50 % par suite de leur décomposition partielle dans la chambre d'injection.

Le spectre de masse du mélange d'isomères $(H_1)+(H_2)$ possède un pic moléculaire en accord avec la formule proposée.

β) Réaction par simple chauffage à 35°

Composé (F) : 2,04 g (0,01 mole)
$HCCl_3$: 6,5 g (0,05 mole)

La réaction est toujours effectuée dans la même enceinte, décrite dans la deuxième partie (page 292), maintenue dans ce cas, dans l'obscurité, à une température de 35°.

Au bout de 3 heures, la bande ν(SiH) a disparu. Nous distillons immédiatement et nous obtenons 1,3 g des isomères cis (H_1) et trans (H_2) (Rdt : 50 %).

Comme précédemment, ces deux isomères ont pu être séparés par CPV préparative et l'on obtient (H_1) et (H_2) purs $[(H_1)/(H_2) = 50/50]$.

La mesure du moment dipolaire de chaque isomère (tableaux CXII et CXIII, pages 402 et 403) nous permet de déterminer la structure de (H_1) (cis) et de (H_2) (trans).

A partir de tous les autres composés du type (F): (F_1, F_2, F_3), on prépare les dérivés halogénés correspondants d'une manière identique par la dernière méthode citée.

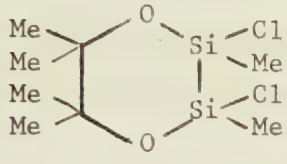
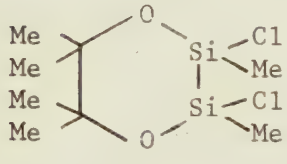
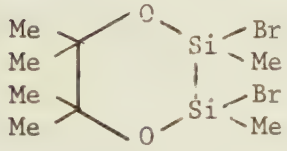
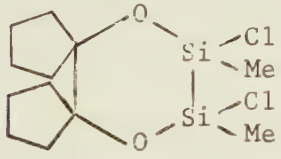
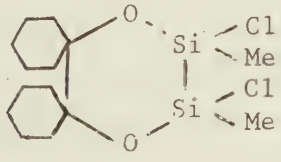
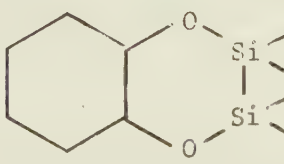
L'analyse et les caractéristiques principales de ces produits sont rassemblées dans le tableau CVI .

b) Préparation à partir de (B_1)

Nous avons employé la méthode de F. FEHER, P. PLICHTA et

T A B L E A U CVI

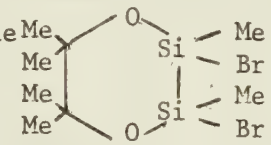
Caractéristiques principales et analyses de dihalogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes

N°	Composé	E°/mmHg	n_D^{20}	Rdt %	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :		
						C	H	Si
1	 (H_1)	101/1	1,4875	25	273,3	35,15 35,32	6,64 6,63	20,56 20,69
2	 (H_2)	101/1	1,4882	25	273,3	35,15 35,36	6,64 6,58	20,56 20,77
3		140,0,5	1,5302	50	362,2	26,52 26,53	5,01 5,06	15,51 15,64
4	 ($H_1'+H_2'$)	135/0,8	1,4925	46	325,4	44,29 44,71	6,81 6,88	17,26 17,38
5	 ($H_1''+H_2''$)	155/0,8	1,4997	43	353,4	47,58 47,05	7,42 7,55	15,89 16,03
6	 ($H_1'''+H_2'''$)	87/0,5	1,4821	48	271,3	35,42 35,56	5,95 6,03	20,71 20,95

R. GUILLERY (272).

Composé (B_1)	:	3,6 g (0,01 mole)
Br_2	:	3,2 g (0,02 mole)
Pentane	:	100 cm^3

On fait tomber goutte à goutte le brome dilué dans du pentane (50 cm^3) sur le composé (B_1), également dilué dans du pentane (50 cm^3), maintenu à -30°. La réaction est effectuée sous atmosphère d'argon.

Après élimination du solvant et du bromobenzène, nous avons obtenu 1,8 g d'un mélange des isomères cis et trans du dibromo-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexane  (Rdt. : 50 %).

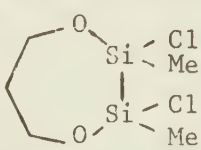
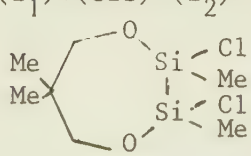
c) Préparation à partir de (G_1) ou (G_2)

Nous opérons par chauffage à 35° selon la seconde méthode d'halogénation de (F).

Les analyses et les caractéristiques principales de ces produits sont rassemblées dans le tableau (CVII).

T A B L E A U CVII

Caractéristiques principales et analyses des dichloro-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cycloheptanes

N°	Composés	E°/mmHg	n_D^{20}	Rdt. %	M. théorique	Analyse Calc.%: Tr.: C	H	Si
1	 (I_1) (cis)+(I_2) (trans)	70/1	1,4615	38	231,2	25,97 26,20	5,23 5,19	24,30 24,40
2	 (I_1) (cis)+(I_2) (trans)	75/1	1,4688	39	259,3	32,42 32,67	6,22 6,17	21,67 21,78

3) - Diméthoxy-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes et cycloheptanes (K) (K_1) (K_2) (K_3) (L_1) (L_2)

Pour tous les composés de cette série, nous avons opéré d'une manière identique ; prenons l'exemple de la méthanolyse du composé (H_1) isomère cis.

Composé (H_1)	: 1,3 g (5,0 m.mole)
MeOH	: 0,6 g (0,02 mole)
Et_3N anhydre	: 1,0 g (0,01 mole)
Benzène	: 100 cm^3

On additionne goutte à goutte le méthanol sur le mélange H_1/Et_3N + benzène après avoir placé le ballon réactionnel dans un bain d'eau glacée.

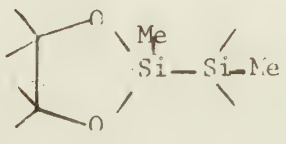
L'addition terminée, nous enlevons le bain d'eau glacée et nous maintenons agitation à température ordinaire pendant 1 heure. Puis nous filtrons à froid le chlorhydrate formé.

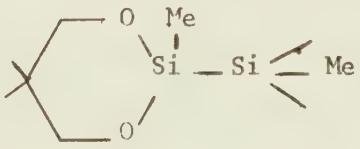
Par distillation, après élimination du benzène, nous obtenons 0,8 g de (K) (Rdt. : 63 %).

Par la même méthode, (H_2) conduit au produit (K). En CPV, le temps de rétention de ce dérivé est identique à celui du composé obtenu à partir de (H_1).

Les analyses et les caractéristiques principales de ces composés sont rassemblées dans le tableau (CVIII).

B - Disilanes renfermant un groupe dioxa-1,3 sila-2 cyclopentane ou cyclohexane



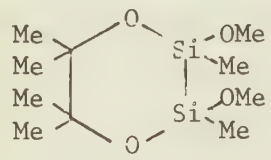
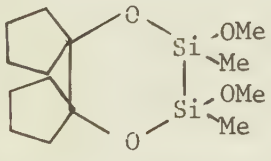
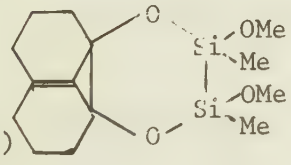
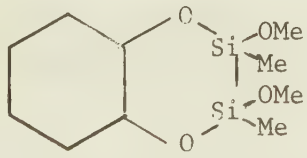
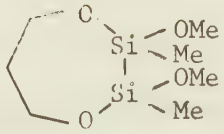
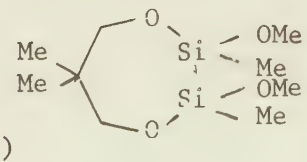


1) - Préparation du bis (triméthylsilylméthyl) mercure

$(Me_3SiCH_2)_2Hg$

T A B L E A U CVIII

Caractéristiques principales et analyses des diméthoxy-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes et cycloheptanes

N°	Composé	E°/mmHg	n_D^{20}	Rdt. %	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :		
						C	H	Si
1	 (K)	90/1,5	1,4750	63	264	45,41 45,10	9,15 9,10	21,24 21,70
2	 (K_1)	131/1	1,4833	62	316,6	53,30 52,89	8,92 8,88	17,75 17,96
3	 (K_2)	142/1	1,4901	60	344,6	56,77 56,31	9,36 9,30	16,30 16,55
4	 (K_3)	87/0,9	1,4662	65	262,5	45,76 45,39	8,45 8,40	21,40 21,62
5	 (L_1)	89/1	1,4511	68	223,4	37,80 37,72	8,16 8,12	25,26 25,73
6	 (L_2)	99/1	1,4576	68	250,5	43,16 42,91	8,86 8,83	22,43 22,60

On emploie la méthode de D. SEYFERTH et W. FREYER (284) pour préparer l'organomagnésien du chlorure de triméthylsilylméthane dans le THF. Puis après avoir ajouté du chlorure mercurique, on précipite le bis triméthylsilylméthyl mercure selon la méthode de H.GILMAN et al. (285) par addition dans le milieu d'hydrate d'hydrazine.

Dans un ballon à trois tubulures, on met 0,6 atomes-g de Mg (14,5 g) et 0,6 mole de Me_3SiCH_2Cl [*] (73,5 g) dans 450 cm^3 de THF pour préparer le dérivé organomagnésien. Après réaction, le mélange est refroidi à -10° et une solution de 0,28 mole de $HgCl_2$ (80 g) dans 125 cm^3 de THF est additionnée lentement avec agitation. Le mélange est chauffé au reflux pendant 1 heure puis refroidi à température ambiante avant d'ajouter 30 g d'hydrate d'hydrazine (0,6 mole) et 35 g de carbonate de sodium. On porte ensuite le milieu réactionnel à 80° pendant 4 heures puis, après refroidissement, on additionne 100 cm^3 d'eau.

La phase organique est séparée et la phase aqueuse extraite à l'éther. La phase organique et l'éther sont réunis et séchés sur Na_2SO_4 anhydre et par distillation on obtient : 89 g de bis (triméthylsilylméthyl) mercure (Rdt. : 85 %).

$(Me_3SiCH_2)_2$ E : 49-50°/0,3 mmHg n_D^{20} : 1,4869

Analyse pour $C_8H_{22}Si_2Hg$

Calc. % :	C : 25,62	H : 5,91	Hg : 53,49
Tr. :	C : 25,89	H : 6,04	Hg : 53,43

2) - Préparation du bis (méthyldichlorosilyl) mercure

$(MeCl_2Si)_2Hg$

Un mélange de 16 g (0,14 mole) de méthyldichlorosilane, $HMeSiCl_2$ et de 26 g (0,07 mole) de bis (triméthylsilylméthyl) mercure, $(Me_3SiCH_2)_2Hg$, est irradié pendant 2 heures (lampe Philips "HPK 125").

---

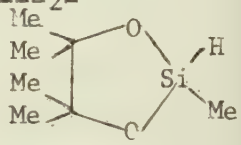
[*] *Me_3SiCH_2Cl est préparé selon le mode opératoire de L.H. SOMMER (314) par action de MeMgBr sur $Me_2ClSiCH_2Cl$, ce dernier composé est livré par le commerce.*

On obtient un dégagement gazeux de tétraméthylsilane et un solide blanc souillé de mercure.

Le bis (méthyldichlorosilyl) mercure est purifié par sublimation dans le vide à 105° sans décomposition (Rdt. : 65 %).

3) - Préparation des composés (M), (M_1), (M_2), (N_1) et (N_2)

Prenons l'exemple de la préparation du composé (M):



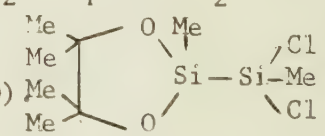
$HMeSiCl_2$	: 7,8 g (0,05 mole)
Pinacol	: 11,8 g (0,1 mole)
Et_3N	: 10,5 g (0,1 mole)
$HCCl_3$	: 250 cm^3

$HMeSiCl_2$ dilué dans 50 cm^3 de chloroforme est additionné goutte à goutte au pinacol dissous dans $HCCl_3$ (200 cm^3) en présence de la triéthylamine. On obtient par distillation 7,2 g de (M) (Rdt. : 45 %). Ce composé, en spectrométrie de masse, donne une valeur m/e pour le pic parent correspondant à la masse moléculaire du monomère.

Tous ces composés sont très instables et doivent être employés immédiatement si l'on veut obtenir des disilanes selon la réaction décrite dans le paragraphe suivant.

4) - Préparation des composés (O), (R_1), (R_2), (Q_1) et (Q_2)

Prenons l'exemple de la préparation de (O)



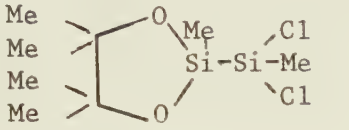
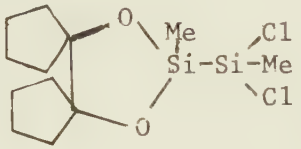
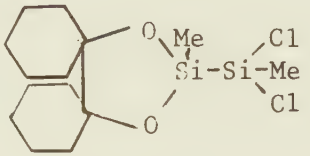
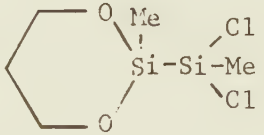
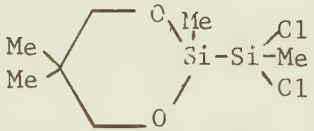
Un mélange de 7,0 g (0,05 mole) de (M) fraîchement préparé et de 21,5 g (0,05 mole) de bis (méthyldichlorosilyl) mercure $(MeSiCl_2)_2Hg$ est placé dans un tube scellé, à température ambiante.

La solution, jaune au départ, du fait de la présence de $(MeSiCl_2)_2Hg$, se décolore et un précipité de mercure apparaît. Au bout de 24 heures, le tube est ouvert et on recueille, par distillation, après élimination de $HMeSiCl_2$ formé, 6,6 g de diméthyltétrachloro-1,1,2,2 disilane (Rdt. 58 %) et 4,8 g de (O) (Rdt. : 35 %).

T A B L E A U CIX

Caractéristiques principales et analyses des composés

(O), (R_1), (R_2), (Q_1) et (Q_2)

N°	Composé	n^{20}_D	Rdt. %	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. : C	H	Si
1	 (O)	1,4870	35	273,3	35,15 35,27	6,64 6,66	20,56 20,70
2	 (R_1)	1,4912	18	325,4	44,30 43,91	6,82 6,77	17,26 17,33
3	 (R_2)	1,4983	14	353,4	47,58 47,29	7,42 7,37	15,89 16,02
4	 (Q_1)	1,4756	34	231,2	25,87 26,34	5,23 5,23	24,30 24,26
5	 (Q_2)	1,4821	34	259,3	32,42 32,73	6,22 6,27	21,67 21,35

La méthode est identique pour tous les autres composés. Les caractéristiques principales et les analyses des produits ainsi obtenus sont rassemblées dans le tableau (CIX).

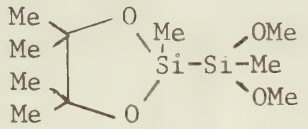
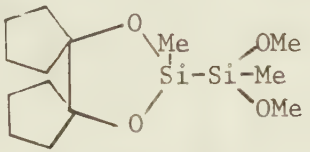
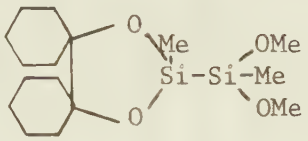
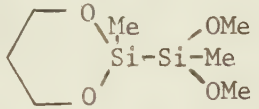
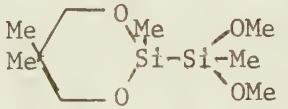
5) - Préparation des composés (P), (S_1), (S_2), (T_1) et (T_2)

Tous ces composés ont été préparés d'une manière identique, par méthanolyse des dérivés chlorés correspondants, comme vu précédemment (page 391).

L'ensemble des résultats obtenus pour ces produits est reporté dans le tableau CX.

TABLEAU CX

Caractéristiques principales et analyses des composés (P), (S_1), (S_2), (T_1) et (T_2)

N°	Composé	E°/mmHg	n_D^{20}	Rdt.	M théorique	Analyse Calc. % / Tr. C	H	Si
1	 (P)	91/1	1,4732	53	264,5	45,41 44,97	9,15 9,15	21,24 21,50
2	 (S_1)	-	1,4803	48	316,55	53,12 52,64	8,92 8,80	17,75 17,96
3	 (S_2)	-	1,4893	52	344,6	55,77 56,19	9,36 9,38	16,30 16,08
4	 (T_1)	89/1	1,4731	56	223,4	37,80 38,11	8,16 8,20	25,26 25,14
5	 (T_2)	99/1	1,4778	59	250,5	43,16 43,29	8,86 8,93	22,43 22,45

II - TETRAALCOXYDISILANES BICYCLIQUES

A - Bis-2,2' (sila-2 dioxolanne-1,3)(U) et bis-2,2' (sila-2 dioxannes-1,3) (V_1) et (V_2)

1) - Diols α

Seul le pinacol par réaction sur (P) conduit aux composés bicycliques attendus ; par contre, en faisant réagir les autres diols, cyclopentyl-1,1' diol-1,1' et cyclohexyl-1,1' diol-1,1', respectivement sur les dérivés (S_1) et (S_2), nous obtenons un mélange de polymères.

Examinons le cas du pinacol.

Nous opérons selon une méthode dérivée de celle de H. SPRUNG (254)

Composé (P)	:	2,40 g (9,05 m. mole)
Pinacol	:	1,07 g (9,05 m. mole)
Dichloro-1,2 éthane	:	250 cm^3
APTS	:	0,1123 g

On dilue le composé (P) et l'APTS dans 200 cm^3 de dichloro-1,2 éthane et on porte le mélange à 85° C (reflux du solvant). Puis, on additionne goutte à goutte le pinacol dissous dans 50 cm^3 de dichloro-1,2 éthane.

On distille, au fur et à mesure, le méthanol formé.

Au bout de deux heures, l'addition est terminée, mais on laisse le mélange au reflux du solvant pendant une heure de plus.

Après avoir rigoureusement neutralisé la solution en ajoutant de la triéthylamine, on élimine environ 200 cm^3 du solvant par distillation sous vide, puis la solution restante est fractionnée par chromatographie en phase liquide (colonne de 2 m de silice préalablement traitée par de l'hexaméthyldisilazane ; liquide éluant : pentane).

On obtient ainsi 0,35 g de (U) (Rdt. : 12 %) à côté de polymères solides.

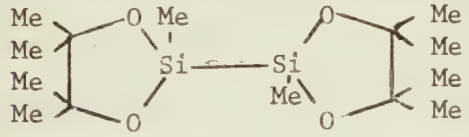
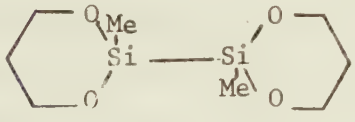
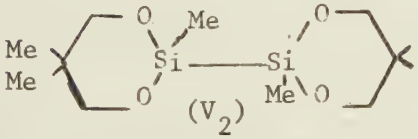
2) - Diols β

Le propanediol-1,3 et le diméthyl-2,2 propanediol-1,3 réagissent respectivement sur les composés (T_1) et (T_2) de la même façon que le pinacol.

Cependant, dans ce cas, on peut obtenir, par distillation, les disilanes correspondants (V_1) et (V_2).

T A B L E A U CXI

Caractéristiques principales et analyses de bis-2,2' (sila-2 dioxolanne-1,3) et bis-2,2' (sila-2 dioxannes-1,3)

N°	Composé	E°/mmHg	n_D^{20}	Rdt %	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :		
						C	H	Si
1	 (U)	-	1,4846	12	318,6	52,78 52,96	9,49 9,58	17,64 17,35
2	 (V_1)	116/1	1,4790	21	234,3	41,00 41,43	7,74 7,92	23,97 23,68
3	 (V_2)	130/1	1,4825	23	290,5	49,61 50,20	9,02 9,13	19,34 18,96

B - Préparation des composés (W_1),(W_2),(X_1),(X_2),(Y_1) et (Y_2)

1) - Synthèse à partir des diols α

a) action du pinacol sur (H_1)

Composé (H_1)	:	2,6 g (0,01 mole)
Pinacol	:	1,2 g (0,01 mole)
Et_3N	:	2,0 g (0,02 mole)
$HCCl_3$	:	250 cm^3

Parmi tous les solvants utilisés, le chloroforme s'est révélé le meilleur pour préparer les disilanes bicycliques.

On additionne goutte à goutte le pinacol dilué dans 50 cm^3 de chloroforme au mélange de (H_1) (fraîchement préparé) et de triéthylamine diluée dans 200 cm^3 de chloroforme maintenu à 0°C.

Après addition de l'α-glycol et élimination, par filtration, du chlorhydrate formé, on distille sous vide la majeure partie du solvant, puis le résidu (environ 50 cm^3) est séparé par chromatographie en phase liquide (colonne de silice de 2 m traitée par de l'hexaméthyldisilazane; liquide éluant: pentane).

On obtient ainsi 0,5 g de (W_1) pur (Rdt. : 16 %) sans trace de (U) ou (W_2).

Dans les mêmes conditions, l'isomère trans (H_2) conduit à un mélange de (U) (70 %), (W_1) (20 %) et (W_2) (10 %) (Rdt. global : 12 %). Les pourcentages donnés ici sont ceux obtenus par intégration des pics CPV sans tenir compte du coefficient de réponse de chaque isomère.

b) Actions des autres diols sur les mélanges des isomères $(H'_1)+(H'_2)$, $(H''_1+H''_2)$ et $(H'''_1)+(H'''_2)$

Par contre, avec cette méthode, tous les autres dichloro-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes $(H'_1)+(H'_2)$, $(H''_1)+(H''_2)$ et $(H'''_1+H'''_2)$ ne permettent pas d'isoler les disilanes bicycliques correspondants.

2) - Synthèse à partir des diols β

Les réactions avec ces diols ont été effectuées d'une manière identique à celle des diols-α. Mais, dans ce cas, à partir des isomères cis (I_1) et (J_1) on obtient un mélange de deux disilanes (V_1) et (X_1) d'une part, (V_2) et (Y_1) d'autre part; par contre les isomères trans (I_2) et (J_2) conduisent à un mélange des trois isomères possibles, respectivement (V_1), (X_1), (X_2) et (V_2), (Y_1), (Y_2).

Tous ces isomères ont pu être séparés par chromatographie en phase liquide (colonne de silice de 2 m traitée par de l'hexaméthyldisilazane).

On peut aussi isoler ces composés par CPV préparative mais les rendements sont alors plus faibles.

III - MOMENTS DIPOLAIRES DES DISILANES CYCLIQUES A SIX CHAINONS - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les moments de ces composés ont été déterminés au moyen de la méthode d'HALVERTADT et KUMLER, à partir de solutions dans le dioxanne ; ils ont été calculés à partir de la relation de DEBYE :

$$\mu = 0{,}01281\sqrt{\left[P_{2\infty} - RM_D\right] T}$$

Leurs valeurs, ainsi que les principales grandeurs permettant d'y accéder, sont réunies dans le tableau CXII.

T A B L E A U CXII

composé	ω_2 † x 10^2	ε_{12} ; ε_1 ††	V_{12} †††	α ✱	β ✱	$P_{2\infty}$ ✱✱	RM_D	μ(D)
(H_1)	1,0107 2,28 3,5112	0,05898 0,14781 0,23733	0,97280 0,97214 0,97155	6,46	-0,05 $_4$	363,49	68,24	3,80
(H_2)	2,1222 5,6000 8,4415	0,00549 0,01742 0,02401	0,97238 0,97036 0,96863	0,28 $_3$	-0,05 $_5$	84,77	68,24	0,90
(U)	2,7786 5,94 9,8922 10,0528	0,07716 0,15159 0,25241 0,26288	0,97892 0,97230 0,98128 0,97159	2,58	-0,01 $_8$	223,07	89,39	2,56
(W_1)	4,7289 7,7605 14,4017 19,2016 20,00	0,04013 0,06465 0,11815 0,16119 0,16600	0,97393 0,97430 0,97595 0,97564 0,97571	0,83 $_0$	-0,01 $_1$	133,61	89,39	1,47
(W_2)	2,4458 5,58 7,1802	0,00120 0,00247 0,00309	0,97370 0,97399 0,97411	0,04 $_5$	0,01 $_0$	92,25	89,39	0,37

† $\omega_2 = \dfrac{m_2}{m_1+m_2}$ avec $\begin{cases} m_2 = \text{masse du soluté} \\ m_1 = \text{masse du solvant} \end{cases}$

†† ε_{12} et ε_1 = constantes diélectriques respect. de la solution et du solvant.

††† V_{12} = volume spécifique de la solution.

✱ $\alpha = \left(\dfrac{d\varepsilon_{12}}{d\omega_2}\right)_{\omega_2 \to 0}$ et $\beta = \left(\dfrac{dV_{12}}{d\omega_2}\right)_{\omega_2 \to o}$

avec $\begin{cases} \varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + \alpha\,\omega_2 \\ V_{12} = V_{12} + \beta\,\omega_2 \end{cases}$

✱✱ $P_{2_\infty} = M_2 \cdot p_{2_\infty}$ avec $p_{2_\infty} = \dfrac{3\alpha V_1}{(\varepsilon_1+2)^2} + \dfrac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}(V_1+\beta)$

CHAPITRE II

REACTIONS DE TRANSALCOXYLATION DU DIMETHYL-1,2 TETRAMETHOXYDISILANE AVEC DES DIOLS

Toutes ces réactions ont été effectuées selon le même mode opératoire.

On dilue le tétraméthoxydisilane (0,1 mole) et le catalyseur (APTS) 0,1 g (pesé très exactement au 1/10 de mg) dans 200 cm^3 de dichloro-1,2 éthane qui s'est révélé être le meilleur solvant pour ce type de réaction.

Lorsque le mélange est à 84°C, température de reflux du solvant, on additionne goutte à goutte 0,2 mole de diol dissous dans 100 cm^3 de dichloro-1,2 éthane ; durée de l'addition : 2 heures environ. On distille le méthanol au fur et à mesure de sa formation.

Après l'addition, on élimine environ 250 cm^3 du solvant par distillation sous vide, après avoir neutralisé très exactement la solution en ajoutant de la triéthylamine.

La solution restante (solution (A)) est ensuite fractionnée par chromatographie en phase liquide (colonne de 2 m de silice préalablement traitée par de l'hexaméthyldisilazane; liquide éluant pentane).

I - ACTION DES DIOLS-α SUR LE DIMETHYL-1,2 TETRAMETHOXYDISILANE

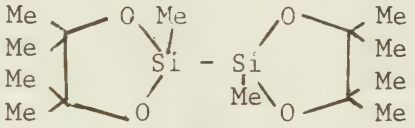
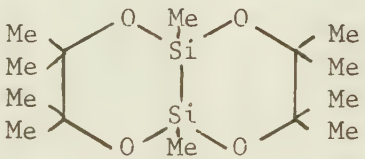
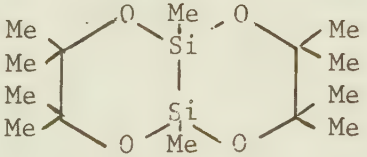
A - Pinacol

La solution (A) en CPV présente deux groupes de pics. Le premier renferme deux pics dont les temps de rétention correspondent à ceux des composés monocycliques (P) et (K) déjà synthétisés par ailleurs. Le deuxième groupe est constitué de trois pics dont les temps de rétention correspondent respectivement à (U), (W_1) et (W_2).

Ces différents composés sont séparés par chromatographie en phase liquide comme indiqué ci-dessus ; leur isolation à l'état pur nous a permis de déterminer leur structure en comparant leurs moments dipolaires (tableau CXII) et leurs spectres IR à ceux des composés de référence (synthétisés selon les

T A B L E A U CXIII

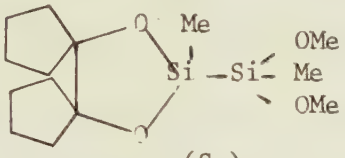
Caractéristiques principales et analyses des composés (U), (W_1), et (W_2) obtenus par réaction de transalcoxylation

N°	Composé	n_D^{20}	d_4^{20}	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. :		
					C	H	Si
1	 (U)	1,4851	0,951	318,6	52,78 53,25	9,49 9,55	17,64 17,58
2	 (W_1)	1,4907	0,970	318,6	52,78 53,17	9,49 9,52	17,64 17,49
3	 (W_2)	1,4938	0,964	318,6	52,78 52,23	9,49 9,56	17,64 17,47

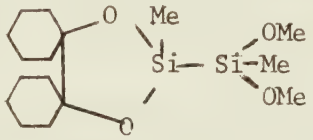
méthodes que nous avons décrites dans le chapitre précédent).

B - Autres diols

Le dicyclopentyl-1,1' diol-1,1' et le dicyclohexyl-1,1' diol-1,1' donnent un mélange de composés monocycliques uniquement (S_1) et (S_2). Les dérivés bicycliques n'ont jamais pu être isolés.

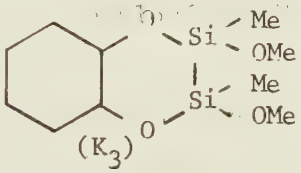


(S_1)



(S_2)

Le cis cyclohexanediol-1,2 ne donne qu'un seul composé cyclique (K_3).



(K_3)

Tous les autres diols employés conduisent à des polymères.

II - ACTION DES DIOLS-β SUR LE DIMETHYL-1,2 TETRAMETHOXYDISILANE

Deux diols seulement ont été étudiés, le propanediol-1,3 et le diméthyl-2,2 propanediol-1,3.

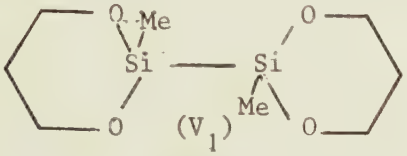
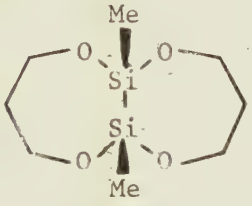
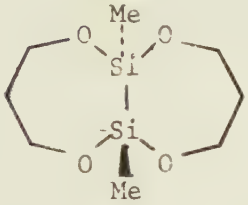
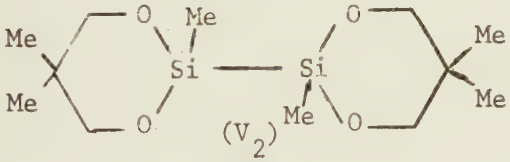
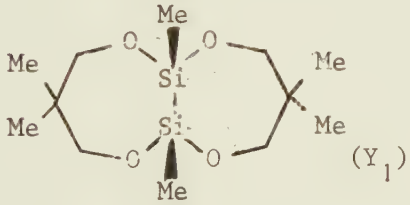
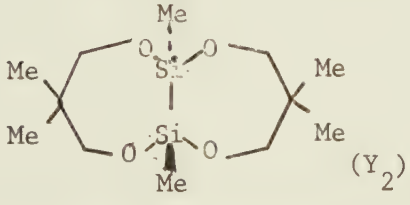
Comme avec le pinacol, ces deux composés donnent un mélange de disilanes monocycliques (respectivement (T_1) et (L_1) et (T_2) , (L_2)) et bicycliques (respectivement (V_1) , (X_1) et (V_2) , (Y_1)) analysables par CPV.

Ces différents dérivés ont été séparés par chromatographie en phase liquide ce qui nous a permis ensuite de les identifier facilement en comparant leurs moments dipolaires et leurs spectres IR à ceux des produits de structure connue préparés par une autre voie comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent.

Il est à noter que dans ces cas, nous n'avons pas pu isoler les composés bicycliques de structure trans (X_2) et (Y_2).

T A B L E A U CXIV

Caractéristiques principales et analyse de disilanes bicycliques obtenus par action de transalcoxylation des diméthyl-1,2 tétraméthoxydisilanes

N°	Composé	n_D^{20}	M théorique	Analyse Calc. % : Tr. : C	H	Si
1	 (V_1)	1,4781	234,40	40,99 41,41	7,74 7,80	23,97 23,96
2	 (X_1)	1,4796	234,4	40,99 41,16	7,74 7,78	23,97 24,01
3	 (X_2)	1,4773	234,4	40,99 41,25	7,74 7,78	23,97 23,86
4	 (V_2)	1,4823	290,5	49,61 50,23	9,02 9,12	19,34 19,02
5	 (Y_1)	1,4862	290,62	49,61 50,52	9,02 9,11	19,34 18,98
6	 (Y_2)	1,4858	290,5	49,61 49,96	9,02 9,07	19,34 19,10

C O N C L U S I O N

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié la synthèse et des propriétés physicochimiques et chimiques d'hexaalkyl, aryl disilanes.

Nous avons employé deux méthodes pour synthétiser ces composés : le plus souvent nous avons créé la liaison Si-Si par action du sodium ou du magnésium sur des alkyl, arylchlorosilanes, dans quelques cas nous avons préparé ces dérivés par voie magnésienne, à partir de méthylchlorodisilanes industriels.

L'emploi de la première méthode nous a permis d'obtenir des disilanes, symétriques ou dissymétriques, de structure connue. Il est à noter que le magnésium ne peut convenir que lorsque le chlorosilane de départ renferme au moins un groupe phényle ou aryle.

Quand nous avons utilisé la deuxième méthode, pour préparer des disilanes autres que l'hexaméthyldisilane, nous avons dû établir la structure des disilanes formés car nous ne connaissions pas, sauf dans un cas (Me_5ClSi_2), la structure des méthylchlorodisilanes(industriels) de départ.

Nous avons déterminé ces structures par des études spectrales et chimiques.

Nous avons ainsi développé une étude infrarouge et Raman de tous les hexaalkyl, aryl disilanes que nous avions synthétisés. En prenant tout d'abord le cas des disilanes variés pour lesquels ne se posait pas de problème de structure, nous avons recherché, par extension de données acquises dans d'autres séries, l'attribution d'un grand nombre de bandes caractéristiques de différents groupes comme en particulier, $\equiv SiMe$, $=SiMe_2$ ou $-SiMe_3$. De la connaissance de ces attributions, nous avons pu ensuite déduire la structure des disilanes pour lesquels il y avait incertitude.

Nous avons, ensuite, étudié l'action de réactifs qui entraînent la scission de liaisons Si-C ou Si-Si de ces dérivés.

Ainsi, nous avons vu que les réactions d'halogénures métalliques ou des sels d'acides organiques conduisent par scission de la liaison Si-Si à des monosilanes de la forme $\equiv Si-\Sigma$, (Σ=Cl, Br, I ou OCOR); au cours de ce travail, nous avons pu confirmer les attributions de structure que nous avions été amené à faire, par infrarouge, pour certains disilanes.

Par contre, les halogénures et les anhydrides d'acides en présence de chlorure d'aluminium provoquent seulement une rupture de liaisons Si-C, ce qui conduit à des cétones et à des halogénodisilanes ou à des esters de disilyles ($\equiv$Si-Si$\equiv$ Σ , Σ = Cl, Br, OCOR).

Quand nous avons employé des disilanes renfermant à la fois des groupes méthyles et éthyles, nous avons observé, dans ces réactions, une scission compétitive de ces deux types de substituants, avec une prédominance pour la substitution d'un groupe méthyle. Par contre, avec des disilanes possédant à la fois des substituants méthyles et phényles, seuls ces derniers sont concernés par la scission.

Nous avons vu, aussi, que nous pouvions effectuer une seconde substitution mais elle s'est avérée plus difficile. De façon générale, nous avons obtenu le disilane de la forme $\Sigma\equiv$Si-Si$\equiv\Sigma$ (Σ= Cl, Br ou OCOR).

Toutefois, avec un disilane tel que $Me_3Si-SiPh_3$, seuls les groupes phényles étant scindés, les deux substitutions ont lieu sur le même atome de silicium.

Avec $Me_3Si-SiPh_3$ nous avons même pu réaliser une trisubstitution conduisant à $Me_3Si-SiCl_3$.

Nous avons ensuite envisagé l'action sur des hexaalkyl,aryl disilanes, d'alcools ou de cétones énolisables, en présence de sodium et en milieu HMPT.

Avec ces réactifs, nous avons observé la scission de la liaison Si-Si et nous avons obtenu, à côté d'hydrogénosilane, soit un alcoxy soit un énoxysilane.

Nous avons remarqué que l'énoxysilane, contrairement à l'alcoxysilane, est d'obtention difficile, aussi avons-nous dû rechercher les conditions optimales pour le préparer, ce qui nous a amené à envisager plusieurs variantes pour le mode opératoire.

Nous avons, plus particulièrement, mis au point deux méthodes qui permettent finalement soit l'intervention surtout d'un contrôle cinétique de la réaction, soit la possibilité d'intervention d'un équilibre entre anions énolates; il en résulte, pour les énoxysilanes formés, des variations très nettes dans les proportions des différents isomères relatifs soit à des orientations différentes

de l'énolisation soit à l'isomérie géométrique.

Nous avons proposé pour ces réactions, un mécanisme faisant intervenir un silanion et un anion (alcoolate ou énolate). Nous avons également discuté les différentes orientations observées lors de la formation des énoxysilanes.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons tout d'abord considéré la synthèse de dihydrogéno-1,2 disilanes.

Par action du magnésium sur des diaryl ou des alkylarylchlorosilanes HΣArSiX (Σ = R ou Ar) nous avons pu préparer toute une série de tétraaryl ou d'alkylaryldihydrogénodisilanes mais nous n'avons pas pu étendre cette réaction au cas des dialkylchlorosilanes HR_2SiCl.

Toutefois, en remplaçant le magnésium par du sodium, nous sommes parvenu, à partir des dialkylchlorosilanes, à synthétiser des tétraalkyldisilanes symétriques $HR_2Si\text{-}SiR_2H$.

Nous avons pu, aussi, obtenir des disilanes dissymétriques en partant d'un mélange de deux chlorosilanes ainsi que des dideutéro-1,2 disilanes en partant de deutérochlorosilanes.

La synthèse utilisant le sodium a pu être généralisée aux alkylarylchlorosilanes HRArSiCl, mais nous avons constaté que HPh_2SiCl ne donnait pas de disilane mais le trisilane et des termes supérieurs.

Nous avons discuté le mécanisme de ces réactions ; nous avons vu en particulier, que l'on pouvait admettre, dans le cas de HPh_2SiCl, la formation intermédiaire d'un silylène ou d'une entité silylénoïde.

Une étude infrarouge systématique de tous ces dihydrogéno-1,2 disilanes dans les régions des fréquences de vibration ν(SiH) ou ν(SiD) nous a permis de généraliser à ces disilanes les relations de V.A. PONOMARENKO et Yu. P. EGOROV :

$$\nu(SiH) = 1011\ \Sigma X \qquad\qquad \nu(SiD) = 734\ \Sigma X$$

établies dans le cas des hydrogéno et des deutéro monosilanes.

Nous avons pu aussi relier la fréquence de la vibration ν(SiH) de tétraaryl-1,1,2,2 disilanes aux constantes σ de HAMMETT des substituants des

groupes phényles ; nous n'avons pas observé de point singulier, en particulier pour les substituants qui auraient pu éventuellement donner une forte conjugaison à travers le noyau benzénique jusqu'à l'atome de silicium par l'intermédiaire d'une liaison (p→d)Π. Il semble donc que cette conjugaison soit assez limitée.

Nous avons vu que l'analyse des spectres RMN des dihydrogéno-1,2 disilanes peut être faite au premier ordre, dans la plupart des cas ; toutefois, les spectres de quelques disilanes symétriques se sont révélés plus complexes.

Nous avons aussi étudié la relation entre les constantes de couplage $J(^{29}SiH)$ des tétraaryldisilanes et les constantes σ de HAMMETT des substituants des groupes phényles.

Nous avons ensuite envisagé quelques propriétés chimiques des dihydrogéno-1,2 disilanes.

Avec les alcools, quel que soit le catalyseur utilisé, nous avons toujours observé la scission, à la fois, des liaisons Si-H et Si-Si.

Avec des catalyseurs métalliques, tels que par exemple le nickel réduit, nous avons toujours scission intégrale des liaisons Si-Si ce qui conduit,suivant les proportions d'alcool employé, à la formation, dans des proportions variables, d'hydrogénoalcoxysilanes et de dialcoxysilanes.

Par contre avec les alcoolates alcalins comme catalyseurs nous avons noté que la scission de la liaison Si-Si n'est que partielle ce qui permet d'obtenir, avec toutefois des rendements moyens, les dialcoxy-1,2 disilanes.

Nous avons montré, par ailleurs, que des dérivés halogénés variés (mono ou polyhalogénoalcanes et halogénures d'acides) peuvent assurer l'halogénation des liaisons Si-H des dihydrogéno-1,2 disilanes sans rupture de la liaisons Si-Si. La réaction peut être réalisée par voie photochimique, en opérant sous irradiation à 15°, mais elle peut aussi être assurée par simple chauffage à des températures de l'ordre de 60 à 80°.

Ces méthodes d'halogénation nous ont permis d'obtenir les dihalogéno-1,2 disilanes et les hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes avec d'excellents rendements.

Ainsi, par irradiation à 80°, les polyhalogénoalcanes conduisent facilement aux dihalogéno-1,2 disilanes purs alors que l'emploi du chloroforme

sous irradiation à 15° s'est avérée très judicieux pour obtenir les hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes.

Nous avons pu apporter des précisions sur l'évolution de cette dernière réaction en réalisant des cinétiques de compétition.

Nous avons étudié l'action des alcools et des diols en présence d'une base tertiaire sur les halogénodisilanes précédents.

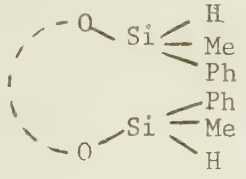
Alors que les hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes donnent des rendements moyens en alcoxysilanes attendus, par suite d'une scission concurentielle de la liaison Si-Si, les dihalogéno-1,2 disilanes conduisent aisément aux alcoxydisilanes correspondants et avec les diols α et β on obtient, avec de bons rendements, de nouveaux disilanes cycliques : les dioxa-1,4 disila-2,3 cycloalcanes.

Après avoir étudié dans ce qui précède des disilanes difonctionnels $\Sigma\!-\!Si\text{-}Si\!-\!\Sigma'$ (Σ,Σ' = H,X,OR), nous nous sommes intéressé à des disilanes tétrafonctionnels linéaires ou cycliques du type général :

(Σ,Σ' = H,X,OR)

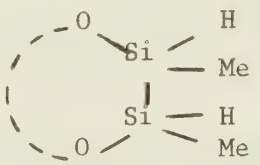
La réaction de transalcoxylation du diméthyl-1,2 tétraméthoxydisilane avec les diols α ou β entraînant la formation de toute une série de disilanes mono ou bicycliques, nous avons été amené, afin de déterminer la structure de ces composés, à mettre au point des synthèses originales et spécifiques des différents types possibles de structures cycliques.

Nous avons tout d'abord synthétisé des disilanes monocycliques à partir d'hydrogénomonosilanes de la forme :



Une scission sélective des liaisons SiPh permet de passer au déri-

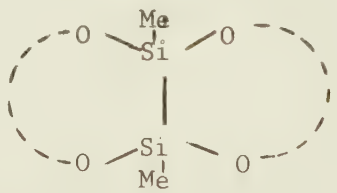
vé dihalogéné correspondant qui est cyclisé par création de la liaison Si-Si sous l'action du magnésium suivant la méthode décrite dans la deuxième partie.



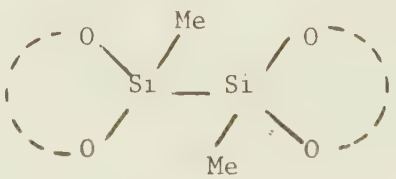
Nous avons pu doser par RMN les pourcentages des isomères cis et trans formés et,dans certains cas, en analysant en particulier, le satellite du ^{29}Si nous avons pu préciser pour ces isomères la conformation qui est bloquée à la température ordinaire, l'inversion chaise-chaise n'apparaissant qu'au chauffage.

Ensuite, par chloration des liaison Si-H au moyen de la méthode douce que nous avons mise au point dans la deuxième partie ($CHCl_3$), nous avons obtenu les dérivés dichlorés cis et trans correspondants qui ont pu être séparés par chromatographie préparative. Des mesures du moment dipolaire de chaque isomère nous ont permis d'effectuer les attributions de structure.

A partir de ces dérivés dihalogénés, nous avons ensuite synthétisé, par action d'alcools ou de diols, d'une part des dialcoxydisilanes monocycliques et d'autre part des disilanes bicycliques à cycles condensés de la forme :



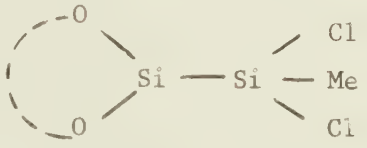
avec, dans certains cas, apparition, en quantité plus ou moins notable, de dérivés bicycliques à cycles non condensés.



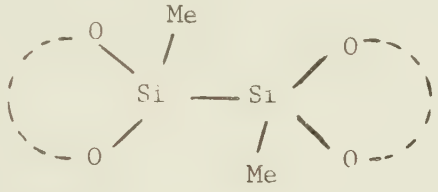
Nous avons montré,lors des réactions avec les diols, que le composé dichloré de structure cis conduit à un dérivé bicyclique à cycles condensés de structure cis également, alors que le dérivé dichloré trans donne lieu à la formation d'un mélange de dérivés bicycliques à cycles condensés (cis et trans) et non condensés.

Les synthèses précédentes étaient réalisées de façon à inclure la liaison Si-Si dans chaque cycle formé. Nous avons ensuite développé des synthèses dans lesquelles la cyclisation ne concerne chaque fois qu'un seul des atomes de silicium du système Si-Si.

En utilisant comme réactif intermédiaire le dérivé mercurique $(MeCl_2Si)_2Hg$ nous avons obtenu des disilanes monocycliques de la forme :



qui par action sur des diols α ou β ont conduit aux disilanes bicycliques à cycles non condensés du type suivant :



D'une façon générale, l'étude physicochimique des divers composés cycliques mentionnés dans cette troisième partie (infrarouge, dipolemétrie, RMN, spectrométrie de masse) nous a permis,suivant le cas,d'établir ou simplement de confirmer la structure des composés obtenus.

Une étude infrarouge a plus particulièrement été développée, ce qui a mis en évidence toute une série de vibrations caractéristiques attachées aux cycles à cinq, six ou sept chaînons.

Enfin, grâce aux connaisances que nous avions acquises par les études précédentes, il nous a été facile d'établir la structure des divers disilanes mono et bicycliques formés au cours des réactions de transalcoxylation du diméthyl-1,2 tétraméthoxydisilane par les diols α et β.

Le travail que nous venons d'exposer ouvre de nouvelles perspectives de recherche dans le domaine de la chimie organosilicique, particulièrement dans celui des disilanes polyfonctionnels.

B I B L I O·G R A P H I E

1 - C. FRIEDEL et A. LADENBURG. - Annalen der chemie (1880), 203, 241.

2 - H. GILMAN et G. SCHWEBKE. - "Adv. in Organometallic chemistry "Academic Press , Londres, New-York, 1964, vol.1, 90.

3 - H. GILMAN, W.H. ATWELL et F.K. CARTLEDGE. - "Adv. in Organometallic chemistry", Academic Press , Londres, New-York, 1966, vol.4,1.

4 - M. KUMADA et K. TAMAO. - "Adv. in Organometallic chemistry", Academic Press, Londres, New-York, 1968, vol. 6.

5 - A. BYGDEN. - "Siliciums als Vertreter des Kohlenstoffs organischer Verbindungen" , Uppsala, 1916, 74.

6 - R.O.SAUER.- J. amer. chem. Soc. , 1946, 68, 954.

7 - E.L. WARRICK.- J. amer. chem. Soc, 1946, 68, 2455.

8 - K.G. DENBIGH.- Trans. Faraday Soc., 1940, 36, 936.

9 - I.F. HALVERSTADT et W.D. KUMLER.- J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 2988.

10 - É. FRAINNET, C. FRITSCH, A. BAZOUIN et C. ESCLAMADON.- Bull. Soc. chim. Fr.,1960, 1480.

11 - J.D. CITRON, J.E. LYONS et L.H. SOMMER. - J. org. Chem., 1969, 34, 638.

12 - P. BOURGEOIS, R. CALAS. - Comm. privée.

13 - M.F. SHOSTAKOVSKII, D.A. KOCHKIN, V.L VINOGRADOV et V.A. NETERMAN.- Zhur. obshchei Khim., 1957, 27, 2487.

14 - H.S. BOOTH et R.L. JARRY.- J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 971.

15 - M.F. LAPPERT, J.B. PEDLEY, J. SIMPSON et T.R. SPALDING.- J. organometal. Chem., 1971, 29, 195

16 - J.D. COX et G. PILCHER.- "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, Londres, New-York, 1970.

17 - C.E. MOORE.- Nat. Bur. Stand. Are., 467 Vol. 1, 1949 ; Vol. 2, 1953 ; Vol. 3, 1958.

18 - B.S. ISEARD, J.B. PEDLEY et J.A. TREVERTON.- J. chem. Soc.(A), 1971, 19, 3095.

19 - H.J. EMELEUS et C.J. REID.- J. chem. Soc., 1939, 1021.

20 - H.A. SKINNER.- Trans. Faraday Soc., 1945, 41, 645.

21 - K.S. PITZER.- J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 2140.

22 - K. STOCKLAND.- Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 545.

23 - T.L. COTTREL.- "The Strenght of Chemical Bonds", 2ème édition; Butterworths, Londres, 1958, p. 270.

24 - C. EABORN.- "Organosilicon Compounds" Butterwords, Londres, 1960, p. 89.

25 - S.R. GUNN et L.G. GREEN.- J. phys. Chem., 1961, 65, 779; 1964, 68, 946.

26 - W.C. STEELE, L.D. NICHOLS et F.G.A. STONE.- J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 4441.

27 - F.E. SAALFELD et H.J. SVEC.- J. inorg. Chem., 1963, 2, 50.

28 - G.C. HESS, F.N. LAMPE et L.H. SOMMER.- J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 5327.

29 - F.E. SAALFELD et H.J. SVEC.- J. inorg. Chem., 1964, 3, 1442.

30 - L.H. SOMMER.- J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 5327.

31 - J.A. CONNOR, G. FINNEY, G.J. LEIGH, R.N. HAZELDINE, P.J. ROBINSON, R.D. SEGWICK et R.F. SIMMONS.- Chem. comm., 1966, 6, 178.

32 - I.M.T. DAVIDSON et I.L. STEPHENSON.- Chem. comm., 1966, 11, 747.

33 - S.J. BAND, I.M.T. DAVIDSON, C.A. LAMBERT et I.L STEPHENSON.- Chem. comm., 1967, 723.

34 - C. EABORN et J.M SIMMIE.- Chem. comm., 1968, 1426.

35 - I.M.T. DAVIDSON et I.L. STEPHENSON .- J. chem. Soc. (A), 1968, 2, 283.

36 - J.M. GAIDIS, P.R. BRIGGS et T.W. SHANNON.- J. phys. Chem., 1971, 75, (7), 974.

37 - J.C. BALDWIN, M.F. LAPPERT, J.B. PEDLEY et J.A. TREVERTON.- J.chem. Soc. (A), 1967, 1980.

38 - H.A. SKINNER.- Adv. organometal. Chem., 1964, 2, 49.

39 - J.A. CONNOR, R.N. HAZELDINE, G.J. LEIGH et R.D. SEDWICK.- J. chem. Soc. (A), 1967, 768.

40 - R.W. KISER.- "Introduction to Mass spectrometry and its Applications" Prentice-Hall, New-York, 1965, p. 114.

41 - a) K. SHIINA et M. KUMADA.- J. org. Chem., 1958, 23, 139.

b) H. SAKURAI, R. KOH, A. HOSOMI et M. KUMADA.- Bull. Soc. chem. Japon, 1966, 39, 2050.

c) H. SAKURAI, A. HOSOMI et M. KUMADA.- Chem. comm., 1968, 930.

42 - H.A. SKINNER.- Adv. organometal. chem., 1964, 2, 49.

43 - S.P. NARULA.- J. indian chem. Soc., 1969, 46, (11), 112.

44 - E.G. ROCHOW.- J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 963.

45 - R. SMITH-JOHANNSEN.- General Electric Co, Brev. U.S., 1952, 2 601 337.

46 - M. KUMADA, M. YAMAGUCHI, Y. YAMAMOTO, J. NAKAJIMA et K. SHIINA.- J. org. Chem., 1956, 21, 1265.

47 - J. CHASSOT.- Brev. R.F.A., 1958, 1 231 519.

48 - J.B. QUIG.- Diss. abstr., 1932, 7, 467.

49 - F.S. KIPPING.- Proc. chem. Soc., 1911, 27, 143.

50 - W. SCHLENK, J. RENNING et G. RACKY.- Ber., 1911, 44, 1178.

51 - H. GILMAN et T.C. WU.- J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3762.

52 - C. BIRAN.- Diplôme d'Etudes Supérieures, Bordeaux, 1967.

53 - M. KUMADA et M. ISHIKAWA.- J. organometal. Chem., 1963, 1, 153.

54 - M. KUMADA, M. ISHIKAWA et S. MAEDA.- J. organometal. Chem., 1966, 5, 120.

55 - F.S. KIPPING et J.E. SANDS.- J. chem. Soc., 1921, 119, 830.

56 - H. GILMAN et G.L. SCHWEBKE.- J. organometal. Chem., 1965, 3, 382.

57 - E. CARBERRY et R. WEST.- J. organometal. Chem., 1966, 6, 582.

58 - H. GILMAN et R.L. HARELL.- J. organometal. Chem., 1966, 5, 201.

59 - H. GILMAN et T.C. WU.- J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 561.

60 - G.R. WILSON et A.G. SMITH.- J. org. Chem., 1961, 26, 557.

61 - C.A. KRAUS et L.S. FOSTER.- J. amer. chem. Soc., 1927, 49, 457.

62 - C.A. KRAUS et N.V. SESSION.- J. amer. chem. Soc., 1925, 47, 2361.

63 - E. CARBERRY et B. DOMBEK.- J. organometal. Chem., 1970, 22, C 43.

64 - E. WIBERG et H. MICHAUD.- Z. Naturforsch, 1954, 9 , 236.

65 - W. STEUDEL et H. GILMAN.- J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 6129.

66 - N. DUFFAUT, J. DUNOGUES et R. CALAS.- C.R. Acad. Sci. Fr. 1969, 268 C, 967.

67 - G. SCHOTT et N. HERMANN.- Z. anorg. all. Chem., 1956, 288, 1.

68 - M. SCHMEISSER et M. SCHWARZMANN.- Z. Naturforsch., 1956, 11 b. 278.

69 - a) A. STOCK et C. SOMIESKI.- Ber., 1916, 49, 111.

b) F. FEHER et W. TROMM.- Z. anorg. all. Chem., 1955, 282, 29

c) F. FEHER, G. KUHLBORSCH et H. LUHLEICH.- Z. anorg. all. Chem., 1960, 303, 283.

70 - W.C.JOHNSON et S. ISENBERG.- J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 1349.

71 - F.N. PEARON et H. GILMAN.- J. organometal. Chem., 1967, 9, 403.

72 - H. GILMAN et G.D. LICHTENWALTER.- J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 607.

73 - H. GILMAN et B.J. GAJ.- J. org. Chem. ,1961, 26, 2471.

74 - D. WITENBERG, T.C. WU et H. GILMAN.- J.org. Chem., 1958, 23, 1898.

75 - D. WITENBERG et H. GILMAN.- Quart. Rev., 1958, 13, 136.

76 - D. WITENBERG, M.V. GEORGE et H. GILMAN.- J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 4182.

77 - E. WIBERG, O. STRECHER H.J. ANDRASCHECK, L. KREUZBICHLER et E. STAUDE.- Angew. Chem., Ed. Int., 1963, 2, 507.

78 - Ch.R. BETTLER, J.C. SENDRA et G. URRY.- J. inorg. Chem., 1970, 9, 5.

79 - H. GILMAN et G.E. DUNN.- J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 5077.

80 - A. HOSOMI et A. SAKURAI.- Bull. Soc. chim. Japon, 1972, 45 (1), 248.

81 - M.A. NAY, G.N.C. WOODALL, O.P. STRAUSZ et H.E. GUNNING.- J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 179.

82 - a) D. REEDY et G. URRY.- J. inorg. Chem., 1967, 6 (11), 2117.

b) E.A.V. EBSWORTH.- "Volatile Silicon Compounds", Pergamon Press, 1963, p. 85.

83 - B.N. DOLGOV et Y.N. VOLNOV.- J. gene. Chem., 1931, 1, 91.

84 - I.I. LAPKIN, T.N. POVARNITSYNA et L.A. KOSTAREVA.- Zhur. obshch. Khim., 1968, 38 (7), 1578.

85 - J.G. NOLTES.- Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1964, 83, 515.

86 - A.K. SAWYER.- J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 537.

87 - W.P. NEUMANN, B. SCHNEIDER et R. SOMMER.- Ann., 1966, 692, 1 et 12.

88 - P. RIVIERE et J. SATGÉ.- Bull. Soc. chim. Fr., 1971, 9, 3321.

89 - A. MARCHAND, J. MENDELSOHN, M. LEBEDEFF et J. VALADE.- J. organometal. Chem., 1969, 17, 379.

90 - A. KACZMARCZYK et G. URRY.- J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 751.

91 - A. KACZMARCZYK, M. MILLARD et G. URRY.- J. inorg. Chem., 1961, 17, 186.

92 - G. URRY.- Account of chem. Research, 1970, 3 (9), 306.

93 - G. FRITZ.- Z. Naturforsh., 1952, 7 b, 507.

94 - G. FRITZ et B. RAABE.- Z. anorg. all. Chem., 1956, 286, 149.

95 - S.D. GOKHALE, J.E. DRAKE et W.L. JOLLY.- J. inorg. nuclear Chem., 1965, 27, 911.

96 -J.E. DRAKE et N.P.C. WESTWOOD.- Chem. and Ind., 1969, 24.

97 - J.E. DRAKE et N.P.C. WESTWOOD.- J. chem. Soc. (A), 1971, 3300.

98 - H. KRIEGSMANN et H. SCHOWTKA.- Z. phys. Chem., 1958, 209, 261.

99 - H. KRIEGSMANN.- Z. Elektrochem., 1961, 65, 336 et 341.

100 - A. MARCHAND, J. VALADE, M.T. FOREL, M.L. JOSIEN et R. CALAS.- J. Chim. Phys., 1962, 59, 1142.

101 - A. MARCHAND, M.T. FOREL, F. METRAS et J. VALADE.- J. Chim. Phys., 1964 61, 343.

102 - A. MARCHAND et J. VALADE.- J. organometal. Chem., 1968, 12, 305.

103 - G.G. KIREI et M.P. LISITSA.- Optics and Spectrosc., 1961, 11, 28.

104 - M. HORAK, B. SCHNEIDER et V. BAZANT.- Coll. Czech. chem. Commun., 1959, 24, 3381.

105 - E.B. WILSON.- J. phys. Rev., 1934, 45, 706 et 1934, 46, 146.

106 - C.GARRIGOU-LAGRANGE, M. CHEHATA et J. LASCOMBE.- J. Chim. Phys., 1966, 63,(4),552.

107 - L.A. HARRAH, M.T. RYAN et C. TAMBORSKI.- Spectrochim. Acta, 1962, 18, 21.

108 - K. SHIINA et M. KUMADA.- Memoir of the Faculty of Engineering Osaka City University, 1960, 2, 128.

109 - R. CALAS, É. FRAINNET et Y. DENTONE.- C.R. Acad. Sci. Fr. , 1964, 269, 3777.

110 - J.A. CONNOR, R.N. HASZELDINE et G.J. LEIGH.- " 1st Int. Symp. on Organosilicon Chem.", Pragues, 1965, 109.

111 - P. GERVAL, R. CALAS et É. FRAINNET.- Bull. Soc. chim. Fr., 1966, 2138.

112 - Société Rhone-Poulenc, Brevet français N° 1507 272, 15 nov. 1966.

113 - N.S. VYAZANKIN, E.N.GLADYSHEV , S.P. KORNEVA et G.A. RAZUVAEV.- Zh. obshch. Khim., 1966, 36, 2025.

114 - R. CALAS et P. BOURGEOIS.- C.R. Acad. Sci. Ser. C, 1969, 268, 72.

115 - V. BAZANT, V. CHVALOVSKY et J. RATHOUSKY.- "Organosilicon Compounds", 1965, Academic Press, New-York, Londres.

116 - Mac DIARMID.- "The chemistry of Organometallic Compounds of colunn IV_B" , Vol. 1, part 1.

117 - H. SAKURAI, K. TOMINAGA, T. WATANABE et M. KUMADA.- Tetrahedron Letters, 1966, 5493.

118 - M. KUMADA, M. YAMAGUCHI, Y. YAMAMOTO, J.I. NAKAJINA et K. SHIINA.- J. org. Chem., 1956, 21, 1264.

119 - W.E. EWISON, F.S. KIPPING.- J. chem. Soc., 1931, 2774.

120 - Z.M. MANULKIN.- Zhur. obshch. Khim., 1950, 20, 1415.

121 - B.N. DOLGOV, O.K. PANINA.- Zhur. obshch. Khim., 1948, 18, 1293.

122 - K. DEY, C. EABORN et D.R.M. WALTON.- Organometal. chem. Syn., 1970/1971, 151.

123 - É. FRAINNET, R. CALAS et P. GERVAL.- C.R. Acad. Sci., 1965, 261, 1329.

124 - H. SAKURAI, K. TOMINAGA et M. KUMADA.- Bull. chem. Soc. Japan, 1966, 39, 1820.

125 - H. SAKURAI, T. WATANABE et M. KUMADA.- J. organometal. Chem. 1967, 7, P 15.

126 - H. SAKURAI, T. WATANABE et M. KUMADA.- J. organometal. Chem. 1967, 2, P 11.

127 - Handbook of Chemistry and Physics, 45 th. ed.,The chemical Rubber Co., 1964 .

128 - F. ULLMANN et I. GOLDBERG- Ber., 1902, 35, 2811.

129 - H. SAKURAI, K. TOMINAGA et M. KUMADA.- Bul. chem. Soc. Japan, 1966, 39 (8), 1820.

130 - E.J. BULTEN.- Thèse de doctorat, Utrecht, 1969.

131 - H. SHIRAI, Y. SATO et M. NIWA.- Yakygaku zassmi, 1970, 90 (1), 59.

132 - V.G. KUMAR DAS et P.R. WELLS.- J. organometal. Chem., 1970, 23, 143.

133 - R. CALAS et N. DUFFAUT. - Rev. Fr. des corps gras, 1956, I, 1.

134 - M. KUMADA, K. TAMAO, M. ISHIKAWA et M. MATSUNO.- Chem. Comm., 1968, 614.

135 - M. KUMADA.- Nippon Kagaku zasshi, 1969, 90, 425.

136 - K. SHIINA, M. KUMADA .- J. chem. Soc. Japan, 1957, 60, 1395.

137 - K. YAMAMOTO, M. KUMADA, I. NAKAJIMA, K. MAEDA et N. IMAKI.- J. organometal. Chem., 1968, 13, 329.

138 - Dow. Corning Corp., Brevet U.S. 3 478 078, appl. 18.9.67.

139 - Dow. Corning Corp., Brevet R.F.A. 1 596 930, 3.2.70

140 - P. GERVAL, R. CALAS, E. FRAINNET et J. DUNOGUES.- J. organometal. Chem., 1971, 31, 329.

141 - H. NORMANT et T. CUVIGNY.- Bull.Soc. chim. Fr., 1966, 3344.

142 - R. BOURHIS et E. FRAINNET.- Communication privée.

143 - H. SAKURAI et A. OKADA, M. KIRA et K. YONEZAWA.- Tetrahedron Letters, 1971, 19, 1511.

144 - a) A. SITZKI et K. RÜHLMANN.- Z. anorg. all. Chem., 1968, 11, 427.

b) K. RÜHLMANN.- "1st Int. Symp. on organosilicon Compounds", Pragues, 1965, 5.

145 - a) H. NORMANT.- "Colloque Inter. des Organométalliques," Paris, 1962.

b) H. NORMANT.- Bull. Soc. chim. Fr., 1963, 1436.

146 - Th. CUVIGNY, J. NORMANT et H. NORMANT.- C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 3502.

147 - H. NORMANT.- Bull.Soc. chim. Fr., 1968,(2),791.

148 - J.F. NORMANT et H. DESHAYES.- Bull. Soc. chim. Fr., 1967, 2455

149 - H. NORMANT, Th. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO.- Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 3449.

150 - H. NORMANT et Th. CUVIGNY.- Bull. Soc. chim. Fr., 1966, (10), 3344.

151 - H. NORMANT, Th. CUVIGNY, J. NORMANT, B. ANGELO.- Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 3441.

152 - HSI-LIN JIN CHEN et M. BERSOHN.- J. amer. chem. Soc., 1966, 88 (12), 2663.

153 - R. CATTERALL, L.P. STODULSKI et M.C.R. SYMONS.- J. chem Soc.(A), 1968, 437.

154 - V.L. POLLAK.- J. chem. Phys. , 1961, 34, 864.

155 - D.E. O'REILLY.- J. chem. Phys., 1961, 35, 1856.

156 - A.P. GINSBURG et J.M. MILLER.- J. inorg. nucl. Chem., 1958, 7, 351.

157 - M.L. SEMAN et L.M. BRANSCOMB.- Phys. Rev., 1962, 125, 1602.

158 - L.M. BRANSCOMB.- Nature, 1958, 182, 248.

159 - H. NORMANT et Th. CUVIGNY.- Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 1867.

160 - a) D. CAINE et B.J.L. HUFF.- Tetrahedron Letters, 1966, 39, 4696

b) D. CAINE.- J. org. Chem., 1964, 29, 1868.

161 - a) H.O HOUSE et V. KRAMAR.- J. org. Chem., 1963, 28, 3362.

b) H.O. HOUSE et B.M. TROST.- J. org. Chem., 1965, 30 (5), 1341.

162 - J. et J.F. FAUVARQUE.- Bull. Soc. chim. Fr., 1969, 1, 160.

163 - H.O. HOUSE.- Record of chem. Progress, 1967, 28 (2), 98.

164 - H.O. HOUSE, L.J. CZUBA, M. GALL, H.D. OLMSTEAD.- J. org. Chem., 1969, 34, 2324.

165 - H.O. HOUSE, M. GALL, H.D. OLMSTEAD.- J. org. Chem., 1971, 36 (16), 2361.

166 - G. STORK et P.F. HUDRLIK.- J. amer. chem. Soc., 1968, 90 (16), 4462.

167 - J. BOUVEAULT.- Bull. Soc. chim. Fr., 1897, 17, 1020.

168 - M. KUMADA, M. ISHIKAWA et S. MAEDA.- J. organometal. Chem., 1964, 2, 478.

169 - J.V. URENOVITCH et R. WEST.- J. organometal. Chem., 1965, 3, 138.

170 - M.V. GEORGE, D.J. PETERSON et H. GILMAN.- J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 403.

171 - W. STEUDEL et H. GILMAN.- J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 6129.

172 - H.J.S. WINKLER et H. GILMAN.- J. org. Chem., 1960, 26, 1265.

173 - F.S. KIPPING.- Proc. chem. Soc. , 1911, 27, 143.

174 - W. SCHLENK, J. RENNING et G. RACKY.- Ber., 1911, 44, 1178.

175 - A.D. PETROV, B.F. MIRONOV, V.A. PONOMARENKO et A.E. CHERNYSHEV.- "Synthesis of Organosilicon Monomers", Heywood Company Ltd., Londres, 1964, 385.

176 - M.G. VORONKOV et Yu.I. KHUDOBIN.- Zhur. obshch. Khim., 1956, 26, 586.

177 - A.G. BROOK et H. GILMAN.- J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 278.

178 - J.J. EISCH.- "The Chemistry of Organometallic Compounds", The Mac-Millan Company New-York, 1967.

179 - M.S. ZWARC.- " Carbanions ; Living Polymers and Electron Transfer Processes", Interscience, New-York, 1968.

180 - R.S. BERRY et C.W. RIEMANN.- J. chem. Phys., 1963, 38, 1540.

181 - R.A. BENKESER et D.J. FOSTER.- J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 5314.

182 - Dow. Corning Ltd.-Brit. Patent., 1951, 663 810.

183 - D.R. WEYENBERG, A.E. BEY, H.F. STEWART et W.H. ATWELL, J. organometal. Chem., 1966, 6, 586.

184 - Monsanto Co.- Brevet Fr., 1967, 89 027.

185 - P.S. SKELL et E.J. GOLDSTEIN .- J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1442.

186 - O.M. NEFEDOV et M.N. MANAKOV.- Angew. Chem., 1969, 5 (12), 1021.

187 - C.A. BURKHARD.- J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 963.

188 - E. HENGGE et H. REUTER. - Naturwis., 1962, 49, 514.

189 - W.H. ATWELL et D.R. WEYENBERG.- J. amer. chem. Soc., 1968, 90 (13), 3438.

190 - F.S. KIPPING et J.E.SANDS.- J. chem. Soc., 1921, 119, 830.

191 - F.S. KIPPING.- J. chem. Soc. , 1923, 123, 2590 .

192 - F.S. KIPPING.- J. chem. Soc. , 1924, 125, 2291.

193 - F.S. KIPPING et H.E. MURRAY.- J. chem. Soc., 1929, 360.

194 - H. GILMAN et D.J. PETERSON.- J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2389.

195 - O.M. NEFEDOV et V.I. SHIRYAEY.- Zhur. obshch. Khim., 1967, 37 (4), 1005.

196 - P.C. JORDAN.- J. chem. Phys., 1966, 44 (9), 3400.

197 - a) E.A. CHERNYSHEV, N.G. KOMALENKOVA et S.A. BASHKIROVA.- Zhur. obshch. Khim., 1971, 41 (5), 1175.

b) W. KIRMSE.- "Carbene Chemistry", Academic Press., New-York, 1964.

198 - M. BOWREY et J.H. PURNELL.- Proc. Roy. Soc., 1971, A. 321, 341.

199 - H. SCHÄFER et J. NICK.- Z. anorg. all. Chem., 1963, 274, 250.

200 - A.L. SMITH et N.C. ANGELOTTI.- Spectrochim. Acta, 1959, 412.

201 - W. GORDY.- J. chem. Phys., 1946, 14, 305.

202 - A.N. EGOROCHKIN, N.S. VYAZANKIN, S.Ya.KHORSHEV, T.I. CHERNYSHEVA et O.V. KUZ'MIN.- Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim., 1970, 7, 1651.

203 - H.W. THOMPSON- Spectrochim. Acta, 1960, 16, 238.

204 - C.J. ATTRIDGE.- J. organometal. Chem., 1968, 13, 259.

205 - V.A. PONOMARENKO et Yu.P. EGOROV.-Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk., 1960, 1133.

206 - A.K. EGOROCHKIN, N.S. VYAZANKIN, S. Ya. KHORSHEV, T.I. CHERNYSHEVA et O.V. KUZ'MIN.- Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim., 1970, 5, 1194.

207 - A.N. EGOROCHKIN, N.S. VYAZANKIN et S. Ya. KHORSHEV.- Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim., 1970, 10, 2394.

208 - A.N. EGOROCHKIN, N.S. VYAZANKIN, S.Ya. KHORSHEV, T.I. CHERNYSHEVA et O.V. KUZ'MIN.- Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim., 1971, 3,544.

209 - A.N. EGOROCHKIN, N.S. VYAZANKIN, S.Ya. KHORSHEV, T.I. CHERNYSHEVA et O.V. KUZ'MIN.- Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim., 1971, 4, 776.

210 - A.N. EGOROCHKIN, N.S. VYAZANKIN.- Doklad. Akad. Nauk SSSR., 1971, 196 (2), 345.

211 - Von P. REICH et H. KRIEGSMANN.- Z. anorg. all. Chem. 1965, 334 (5-6), 271.

212 - Von P. REICH et H. KRIEGSMANN.- Z. anorg. all. Chem., 1965, 334 (5-6), 283.

213 - H.H. JAFFE.- Chem. Rev. , 1953, 53, 191.

214 - A.A. BOTHNER-BY et C. NAAR-COLIN.- J. amer. chem. Soc., 1962, 84 743.

215 - N. SHEPPARD et J.J. TURNER.- Proc. Roy. Soc. (London), 1959, A 252, 506.

216 - J.A. POPLE, N.G. SCHNEIDER et H.J. BERNSTEIN.- Canad. J. Chem., 1957, 35, 1060.

217 - F.A.L. ANET.- J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 747.

218 - F.A.L ANET.- Proc. chem. Soc., 1959, 327.

219 - E.A.V. EBSWORTH et J.J. TURNER.- Trans. Farad. Soc., 1964, 60, 256.

220 - Y. NAGAI, M.A. OHTSUKI, T. NAKANO et H. WATANABE.- J. organometal. Chem., 1972, 35, 81.

221 - C.H. ODER, R.H. TACK et R.E. HESS.- J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 539.

222 - F.K. CARTLEDGE et K.H. RIEDEL.- J. organometal. Chem., 1972, 34,11.

223 - W.H. ATWELL et D.R. WEYENBERG.- J. organometal. Chem., 1967, 7, 71-78.

224 - L.H. SOMMER.- "Stereochemistry, Mechanism and Silicon", Mac Graw-Hill Book Compagny, New-York, 1965.

225 - L.H. SOMMER et H. FUJIMOTO.- J. amer.chem. Soc., 1968, 90 (4),982.

226 - L.H. SOMMER et H. FUJIMOTO .- J.amer. chem. Soc., 1969, 91(25), 7040.

227 - M. KUMADA, K. SHIINA et M. YAMAGUCHI.- J. chem. Soc. Japan, Ind. chem. Sect., 1954, 57, 230.

228 - A. STOCK et J. SOMIESKI.- Ber., 1918, 51, 989.

229 - F. FEHER, P. PLICHTA et R. GUILLERY.- Tetrahedron Letters, 1970, 33, 2889.

230 - Y. NAGAI, K. YAMAZAKI, I. SHIOJIMA, N. KOBORI et M. HAYASHI.- J. organometal. Chem., 1967, 9, P 21.

231 - Y. NAGAI, K. YAMAZAKI et I. SHIOJIMA.- J. organometal. Chem., 1967 9, P 25.

232 - H. SAKURAI, T. IMOTO, N. HAYASHI et M. KUMADA.- J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 4001.

233 - K. TAMAO, M. KUMADA et T.FUGIMOTO.- Chem. Comm., 1970, 285.

234 - K. TAMAO, M. KUMADA. - J. organometal. Chem., 1971, 31, 35

235 - a) E. FRAINNET, R. CALAS, J. CAUSSE. - Communication privée.
b) J. CAUSSE. - Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux, 1969.

236 - J.A. KERR, B.J.A. SMITH, A.F. TROTMAN-DICKENSON et J.C. YOUNG. - Chem. Comm., 1966, 6, 157.

236 - J.W. JENKINS et W. POST. - 1950, 15, 556.

237 - J.D. CITRON. - J. org. Chem.,1969, 34, 638.

238 - Y. NAGAI, H. MATSUMOTO, M. HAYASHI, E. TAJIMA, M. OHTSUKI et N. SEKIKAWA. - J. organometal. Chem., 1971, 29, 209.

239 - C.K. INGOLD et F.R. SHAW. - J. chem. Soc., 1927, 2918.

240 - Von G. SCHOTT et C. HARZDORF. - Z. anorg. all. Chem., 1960, 306, 180.

241 - Von G. SCHOTT et D. GUTSCHICK. - Z. anorg. all. Chem., 1963,325, 175.

242 - M.S. NEWMAN. - "Steric Effects in Organic Chemistry." - J. Wiley & Sons Inc. 1956.

243 - G.J. GLEICHER. - J. org. Chem., 1968, 33 (1), 332.

244 - E.S. HUYSER. - J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 394.

245 - G.S. HAMMOND. - J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 334.

246 - C. RÜCHARD. - Angew. Chem., 1970, 9 (11), 830.

247 - W.D. TOTHEROW et G.J. GLEICHER. - J. amer. chem. Soc., 1969, 91 (25), 7150.

248 - S.W. DENNETT, C. EABORN, A. HUDSON, R.A. JACKSON et K.D. ROOT. - J. chem. Soc. (A), 1969, 348.

249 - H. SAKURAI et M. MURAKAMI. - Chem. Letters, 1972, 7.

250 - H. SAKURAI, M. MURAKAMI et M. KUMADA. - J. amer. chem. Soc., 1969, 91(2) 519.

251 - a) É. FRAINNET, R. CALAS, J. DUNOGUES et W. BOLCHERT. - Brevet Fr. dépôt 960 071 du 13 Janvier 1964, Fr. 1391 833 (cl. C 07 f) 12 Mars 1965, Fr. addn. 87 502, 26 Août 1966.

b) E. BROUSSE. - Thèse 3ème cycle Physico-Chimie Struturale. - Bordeaux, janv. 1964.

c) R. BOURHIS, É. FRAINNET, S. BARSACQ. - Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 2698.

d) V. MARTEL-SIEGFIED. - Thèse 3ème cycle Physico-Chimie Structurale, Bordeaux, Avril 1967.

252 - R.H. KRIEBLE et C.A. BURKHARD. - J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 2689.

253 - H.STAUDINGER et W. HAHN. - Mackromol. Chem., 1953, 11, 24.

254 - M.M. SPRUNG. - J. org. Chem., 1958, 23, 58.

255 - R. CALAS et P. NICOU. - C.R. Acad. Sci. Fr., 1959, 249, 1011.

256 - a) J.C. POMMIER. - Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux, 1966.

b) J.C. POMMIER et J. VALADE. - Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 1257.

257 - E. HENGGE, H.D. PLETKA et F. HOFLER. - Monats. Chem., 1970, 101, 325.

258 - a) H. GILMAN , D.J. PETERSON, A.W.P. JARVIE et H.J.S. WINKLER. - J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 2076.

b) A.W.P. JARVIE, H.J.S. WINKLER, D.J.PETERSON et H. GILMAN. - J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 1921.

259 - H. GILMAN et G.L. SCHWEBKE. - J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 1016.

260 - H. GILMAN et G.L. SCHWEBKE. - J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 2693.

261 - a) H.GILMAN, D.J. PETERSON, A.W. JARVIE et H.J.S. WINKLER. - Tetrahedron Letters, 1961, 23, 5.

b) H.J.S. WINKLER, A.W.P. JARVIE, D.J. PETERSON et H. GILMAN. - J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 4089.

262 - a) E. CARBERRY et R. WEST. - J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 5440.

b) M. ISHIKAWA et M. KUMADA. - Chem. Comm. 1969, 10, 567.

263 - M. ISHIKAWA et M. KUMADA. - Synth. in inorganic and metal-organic Chem., 1971, 1 (3), 191.

264 - a) M. ISHIKAWA et M. KUMADA. - Synth. in inorganic and metal-organic Chem., 1971, 1 (4), 229.

b) Von G. SCHOTT. - Fortschritte chem. Forsch., 1967, 9 (1), 60.

265 - M. KUMADA, K.TAMAO, T. TAKUBO et M. ISHIKAWA. - J. organometal Chem., 1967, 9, 43.

266 - K. TAMAO et M. KUMADA. - J. organometal. Chem., 1971, 30, 349.

267 - K. TAMAO et M. KUMADA. - J. organometal. Chem., 1971, 31, 17.

268 - K. TAMAO, M. KUMADA et A. NORO. - J. organometal Chem., 1971, 31, 169.

269 - A.W.P. JARVIE, H.J.S. WINKLER et H. GILMAN. - J. org. Chem., 1962, 27, 614.

270 - U. WANNAGAT, O. BRANDSTATTER. - Mk. Chem., 1963, 94, 1090.

271 - M. ABEDINI et A.G. MAC DIARMID. - Inorg. Chem., 1963, 2, 608.

272 - F. FEHER, P. PLICHTA et R. GUILLERY. - Tetrahedron. letters, 1970, 51, 4443.

273 - F. FEHER, P. PLICHTA et R. GUILLERY. - Inorg. Chem., 1971, 10 (3), 606.

274 - F. FEHER, P. PLICHTA et R. GUILLERY. - Inorg. Chem., 1971, 10 (3), 609.

275 - MAC DIARMID. -Quart. Review, 1956, 10, 208.

276 - P. LASZLO et P.J. STANG. - "Spectroscopie Organique", Hermann Coll. Méthodes" Paris, 1972.

277 - a) L.M. JACKMAN et S. STERNHELL. - "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry". Pergamon Press, Londres, 1969.
b) M. KARPLUS. - J. chem. Phys., 1959, 30, 11.

278 - C. ALTONA et C. ROMERS. - Rec. Trav. chim., Pays-Bas, 1963, 82, 1080.

279 - R. K. SUMMERBELL et D.R. BERGER. - J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 633.

280 - R.R. FRASER et C. REYES-ZAMORA. - Canadian J. Chem., 1965, 43, 3445.

281 - C.Y. CHEN et R.J.W. LE FEVRE. - J. chem. Soc., 1965, 558.

282 - C.Y. CHEN et R.J.W. LE FEVRE. - J. chem. Soc. (B), 1966, 544.

283 - Ch. R. BETTLER, J.S. SENDRA et G. URRY. - Inorg. Chem., 1970, 5, 1060.

284 - D. SEYFERTH et W. FREYER. - J. org. Chem., 1961, 26, 2604.

285 - H. GILMAN et M. BARNETT. - Rec. Trav. chim., Pays-Bas, 1936, 55, 563.

286 - P. NICOU. - Thèse de doctorat en Physico-Chimie Structurale , Bordeaux, 1959.

287 - R.K. SUMMERBELL et H.E. LUNK. - J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 4802.

288 - E. CASPI, Th. A. WITTSTRUCK et D.M. PIATAK. - J. org. Chem., 1962, 27, 3183.

289 - C. ALTONA et E. HAVINGA. - Tetrahedron, 1966, 22, 2275.

290 - S.A. BARKER, E.J. BOURNE, R.M. PINKARD et D.H. WHIFFEN. - J. chem. Soc. A, 1959 , 802.

292 - A. MARCHAND et J. VALADE. - J. organometal. Chem., 1968, 12, 305.

293 - M. BOURHIS. - Thèse 3ème cycle, Bordeaux, 1967.

294 - N.S. NAMETKIN, V.D. OPPENGEIM, V.I. ZAV'YALOV, K.S. PUSHCHEVAYA et V.M. VDOVIN, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Ser. Khim. 1965(9), 1547, C.A. 1966, 64, 3708 d.

295 - F.A. MILLER et H.R. GOLOB. - Spectrochim. Acta, 1964, 20, 1517.

296 - P.A. LAURENT et P. TARTE. - Bull. Soc. chim. Fr., 1958, 1374.

297 - G.D. OSHESKY et F.F. BENTLEU. - J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2057.

298 - P. TARTE. - Bull. Soc. chim. Fr., 1960, 366.

299 - a) W.A. PICCOLI, G.G. HABERLAND et R.L. MERKLER. - J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 1883.

b) L.H. SOMMER et G.R. ANSUL. - J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 2482.

300 - F.J. BAJER et H.W. POST. - J. organometal. Chem., 1968, 11(1), 187.

301 - H. WUNDERLICH. - Z. anal. Chem., 1968, 241 (3), 234.

302 - A. MARCHAND, M.T. FOREL, M. LEBEDEFF et J. VALADE. - J. organometal. Chem. 1971, 26, 69.

303 - F.S. KIPPING et J.T. ABRAMS. - J. chem. Soc., 1944, 81.

304 - Von H.W. KOHLSCHÜTTER et G. JAEKEL. - Z. anorg. all. Chem., 1953, 271, 185.

305 - S.D. RADOSAVLJEVIC, M.D. DRAGOJEVIC et M.S. JACOVIC. - Glasnik. Khem. Drushtva. Beograd., 1955, 20, 273.

306 - M.S. JACOVIC. - Z. anorg. all. Chem., 1956, 288, 324.

307 - M.M. SPRUNG. - J. org. Chem., 1958, 23, 1530.

308 - M.G. VORONKOV, V.P. DAVYDOVA et B.N. DOLGOV. - Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1958, 698.

309 - Brevet japonnais 1970, 45. 11 627 C1 24HO.

310 - R. ADAMS et F.W. ADAMS, H.T. CLARKE et R. PHILLIPS. - "Synthèse Organique" Masson, 1935, 1, 318.

311 - a) K. TAMAO, M. KUMADA. - J. organometal. Chem., 1971, 31, 35.

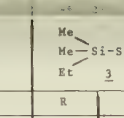
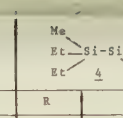
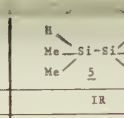
b) K. TAMAO, M. KUMADA et T. SUGIMOTO. - Chem. Comm., 1970, 285.

c) K. TAMAO, M. ISHIKAWA et M. KUMADA. - Chem. Comm., 1969, 73.

312 - J. BARNETT et D. LAWRENCE. - J. chem. Soc., 1935, 2, 1106.

313 - V. FREDERICK, C. BRUTCHER et G. EVANS. - J. org. Chem., 1958, 23, 618.

314 - L.H. SOMMER, G. KERR et F.C. WHITMORE. - J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 434.

	$Me_3Si\text{-}SiMe_3$ 1		$Et_3Si\text{-}SiEt_3$ 2		 3		 4		 5	$Me_3SiOSiMe_3$ 6 (101)	Me_3SiOMe 7 (100)	$Me_3SiNHSiMe_3$ 8 (101)	$Et_3SiOSiEt_3$ 9 (101)	$Et_3SiNHSiEt_3$ 10 (101)
	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	IR	IR	IR	IR	IR	IR
												3379 f		3365 f
	2957	2949		2952 TF	2950 F	2946 TF		2946 TF	2951 F	2957 F	2957 F	2954 TF	2955 TF	2950 TF
				2934 TF		2936 F		2936 F			2934 m		2937 mF	2933 m
$\delta(CH)$	2898	2890 m		2905 TF		2907 F		2905 F					2911 mF	2908 m
		2880 mf		2881 TF					2893 m	2898 m	2898 tf	2895 mf		
				2873 TF		2871 TF		2871 F		2852 tf			2876 F	2874 m
											2831 tf		2830 m	2830 mf
													2820 tf	
										2800 tf		2799 tf		2807 mf
				2805 f									2734 tf	
													2691 tf	
													2647 tf	
									2090 TF					
				1466 m										
$\delta'_s(CH_3)_C$				1462 m		1463 f		1463 mF			1470 f		1466 m	1461 m
$\delta_a(CH_3)_C$				1457 m		1458 f		e 1458 mF	1462 f				1459 m	1456 mF
$\delta_a(CH_3)_{Si}$	1443	1441 mf							1442 f					
		1424 m		e 1421 f					e 1431 m		1430 tf	1438 mf		
		1420 m				1422 f		1422 m	e 1425 mf			1419 mf	1415 m	1413 m
δCH_2 > $\delta'_s(CH_3)_{Si}$	1415	1413 m		1415 mf		1418 f		1416 mF	1413 mf	1411 mf	1411 m	1413 mf		
									e 1402 f	1401 f	1401 mf	1401 mf		
$\delta_s(CH_3)_C$	1372			1376 f		1377 f	1385	1377 m	e 1397 mf					
	1315	1329 tf								1350 tf	1350 m	1358 f	1380 f	1376 mf
	1283	1294 f							1306 tf	1320 tf	1320 m			1270 f
	1256	e 1254 f												
$\delta_s(CH_3)_{Si}$	1241	1244 TF		1233 f		1240 F		1243 mF	1245 TF	1249 F	1248 F	1250 TF	1233 m	1234 mF
						e 1227 f		e 1228 m		e 1130 mf	1186 m	1179 F		1176 mF
		1217 f		1217 f		1214 f	1208			1116 mf	1098 tf			
	1190									1048 TF	1090 TF		1069 TF	
	1130									1013 tf			1014 mF	1015 mF
				1017 m		1013 mF		1014 mF				932 F	1001 mF	1002 mF
$r(CH_3)_C$				1002 m	994	1005 mF	1006	1003 mF					967 mf	
				969 f										969 m
				959 f		e 958 f		958 m						
				953 f	947	954 m		e 951 m					941 mf	
				940 f			910	e 943 mf	893 F				914 tf	929 F
									880					
	883					853 m				880 f	866 F	882 m		
	830	834 TF				835 F			842 TF	845 F	841 F	843 F		
									832 TF					
$r(CH_3)_{Si}$		817 F				817 m			823 TF	823 mF		825 mF		
				785 f		787 TF		787 TF						
						773 TF								767 mF
	753					760 TF		766 TF			756 m	756 mf		
										755 F	e753 mf			
						736 m		728 F	743 m				740 F	737 mF
										726 mF			727 mF	727 mF
$r(CH_2)_{Si}$, $r(CH_3)_{Si}$		721 F		720 F		722 TF	922	722 TF	726 mF		718 f			718 m
				e 710 TF										
				704 TF										
				e 697 TF										
										688 mf	688 m	688 mf	688 m	685 tf
$\nu_a(Si\text{-}C_3)+\nu_s(Si\text{-}C_3)$	686	689 F		684 F	679	683 F	693	683 mF	689 mF		683 mf			
	638						665		e 671 m					
				657 m		645 f	640		663 mF					
						638 mf			644 f	621 mf	621 m	620 f		
											604 mf			
$\nu_s(Si\text{-}C_3)$	598	609 mF	592		587	581 F		581 F	619 mF		600 tf			
	578			569 f										
	510									525 f		578 tf	582 tf	583 f
			458	434 tf	439	445 tf	440	468 tf 457 tf					508 tf	545 tf
$\nu(Si\text{-}Si)$	404	420 tf		402 tf	420	419 tf	420	420 tf	406 f					533 tf
			375	374 f	387	350 mf		358 f						
				324 f		335 mf		335 tf						
						315 f								
				274 tf		285 f								

Les fréquences sont indiquées en cm^{-1} ; les intensités sont notées : TF : très forte ; F : forte ; mF : moyennement forte ; m : moyenne ; mf : moyennement faible : f : faible ; e : épaule

Les attributions sont représentées par ν : vibration de valence ; δ : déformation dans le plan ; r : rocking

On désignera par $\nu(Si\text{-}C_3)$ les fréquences de vibration se rapportant au groupe $-SiR_3$

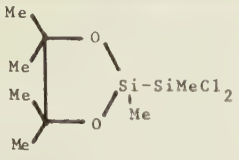
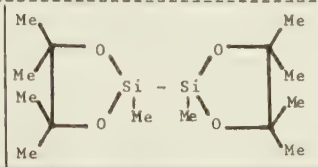
Dépliant II - Fréquences et attributions des bandes infrarouges et des raies Raman d'une série de phényldisilanes

Attributions	11 $(CH_3)_3Si\text{-}Si(CH_3)_2C_6H_5$		12 $(CH_3)_2Si(C_6H_5)\text{-}Si(CH_3)_2C_6H_5$		13 $(CH_3)_3Si\text{-}Si(C_6H_5)_3$		14 $(C_6H_5)_2Si(CH_3)\text{-}Si(C_6H_5)_2CH_3$		15 $(C_6H_5)_3Si_2$	16 $(C_6H_5)_3Si_2O$ (98) (101)	17 $(C_6H_5)_3SiH$ (98) (101)	18 $(C_6H_5)_2Si(NH_2)_2$ (101)	19 $(C_6H_5)_2SiH(NH_2)$ (101)
	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	IR	IR	IR	IR	IR
												3483 mf	3483 f
												3403 mf	3404 f
										3137 f	3136 tf	3136 tf	3137 tf
				3085 m		3082 f		3085 f	3082 m	3090 m	3088 f	3088 f	3088 f
		3067 m		3068 F		3067 F		3073 m	3066 F	3070 F	3070 mf	3068 mf	3069 mf
		3051 m		3053 mF		3049 mF		3051 m	3042 F	3051 mF	3050 mf	3050 mf	3051 mf
										3036 mF			
				3017 f		3022 m			3024 m	3025 m	3020 f	3021 f	3020 mf
				3012 m		3012 m		3012 f	3011 m	3011 m	3011 f	3011 f	3011 mf
				2998 f		2994 m			2993 mf	2998 mf	2998 f	2999 f	3000 mf
								2974 f					
		2946 F		2952 F		2949 mF		2953 f					
								2945 f					
										2911 tf	2912 tf	2910 tf	
		2889 mF		2896 m		2890 m		2888 tf		2888 tf			
										2850 tf			
										2820 tf			
											2127 mF		2122 f
								1598 mF					
ν_{8a}						1585 mf		1587 m	1585 f	1589 m	1590 m	1590 mf	1590 f
						1572 mf			1571 f	1569 m			1567 tf
ν_{8b}						1561 m		1565 F	1565 m			1561 mf	
									1559 m				
						1549 m		1551 m	1550 f			1552 m	1552 f
								1540 f	1539 tf				
						1535 m		1534 f				1536 mF	1536 mf
												1531 m	
		1513 f		1521 f									
		1506 f		1507 f		1503 m		1492 tf	1492 f				
ν_{19a}				1485 mf		1485 mf		1484 mF	1483 m	1485 mf	1487 f	1488 f	1487 tf
						1473 f			1476 mf	1479 mF			
ν_{19b}		1428 m		1428 m		1428 F		1426 F	1426 F	1429 F	1430 F	1429 m	1429 F
						1411 f		1419 m	1419 m	1420 mf	1422 tf	1419 tf	1421 f
		1406 m		1407 mf		1407 f		1407 mf					
		1401 m		1401 mf				1403 mf					
		1395 f						1396 mf		1390 tf			1392 tf
								1375 m	1379 tf	1376 tf	1375 tf	1376 tf	1376 tf
									1369 tf				
ν_{14}		1337 f				1331 mf		1325 f	1328 f	1332 tf	1329 tf	1324 tf	1329 tf
		1314 f											
ν_3		1297 f		1297 f		1302 mf		1305 f	1309 tf	1305 f	1303 tf	1304 tf	1304 f
						1287 f							
											1273 tf		
		1257 m		1259 m		1259 m		1257 m	1259 f	1260 f	1263 tf	1264 f	1266 f
$\delta_a(CH_3\text{-}Si)$		1243 TF		1243 F		1244 F		1243 m					
ν_{9a}		1188 tf		1189 tf		1187 m		1189 f	1190 f	1187 mf	1186 f	1186 f	1186 mf
						1156 f		1155 f		1157 tf		1158 f	1158 mf
											1150 tf		1150 f
											1143 tf		
						1115 m			1115 m	1117 TF	1113 F		
ν_e		1104 F	1103	1106 F		1102 F		1105 F	1101 mF	1107 TF		1104 mF	
								e 1099 mF	e 1094 m				
										1076 F			
		1065 tf		1066 tf		1065 f		1068 f			1065 f		1065 f
ν_{18a}		1028 tf	1013	1028 tf		1028 m		1027 f	1027 mf	1026 mF	1026 f	1027 mf	1025 mf
									1013 f			1018 f	
ν_{12}		993 f	995	999 f		998 m		997 f	997 mf	996 mF	996 mf	997 f	996 mf
								977 tf			981 tf		
											965 tf		
												927 mF	927 mF
						912 f		918 tf					915 mF
												879 mF	
		868 mF											
						851 F							857 TF
												840 m	
$r(CH_3\text{-}Si)$		833 TF		830 F		835 F							827 TF
				818 TF									
											804 TF		
$r(CH_3\text{-}Si)$		797 TF		792 F								798 m	
				787 TF		789 f		787 TF					
$\nu(Si\text{-}C_1)+r(CH_3)$		759 F		761 F				762 F					
ν_d						742 m			743 m				
		e 737 F						e 740 mF					
$\nu_{11}+\nu_d+\nu_a(SiC_3)$		727 TF		728 TF		736 F		735 TF	736 F	736 F	729 TF	738 F	732 TF
								715 TF					
ν_d													
ν_4		695 TF		696 TF		698 TF		699 TF	697 TF	697 TF	698 TF	699 TF	697 TF
	685		681			676 m			672 f	673 f	677 f		
							670	660 m	654 f			671 f	
	646	650 f	649		633								
				638 F	619			618 f			620 tf		
	615	620 m	614			617 tf							
				571 f			581					516 mf	
					521 P	520 TF	522	519 tf	515 f	521 TF		491 m	
					494	492 F					494 tf		
						488 F		478 TF	480 F	484 mF	486 tf		485 m
	488	473 m	477	466 F				468 F			472 tf		
												450 mf	
			441		440			446 tf					
$\nu(Si\text{-}Si)$	427	433 f		423 tf	425	430 m	432 F	423 F	430 f				
								418 f					
				383 f		393 f	395	400 f	395 f				
				370 m				368 f					
ν_c	353	353 f	352	353 f	353	357 tf	350	353 f	352 f				

(Voir légende du dépliant I - F = Raie Raman polarisée.

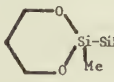
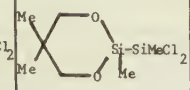
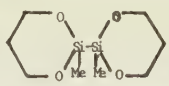
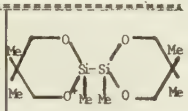
Les notations des bandes caractéristiques du noyau benzénique sont celles de Wilson.(105).

Dépliant III : fréquences et attributions des bandes infrarouges d'oxasilacyclopentanes.

		
	1	2
ν(CH)	2968 F 2934 m e 2927 2845 mF e 2837 2781 tf	2970 F 2923 mF 2891 tf 2871 mf 2765 tf
δ(CH)	1477 mf 1468 f 1435 f 1395 f 1386 tf 1375 mF 1361 m 1348 f	1478 f e 1472 1468 mf 1460 m e 1435 1405 tf 1390 f 1386 m 1375 mF 1362 F 1348 mf
$\delta_s(CH_3)_{Si}$	1252 F e 1248	1281 f 1251 F
cycle à cinq	1214 f 1158 mF 1103 f 1084 f	1238 tf 1214 f 1197 f 1158 mF 1140 mF 1100 tf 1084 f 1045 f
$r(CH)_3$	e 1014 F	1015 F
ν(CO) et cycle	973 TF 926 F e 950	973 TF 926 F 910 mF
$\nu_a(OSiO)$	825 F	838 F
$r(CH_3)_{Si}$	802 m	795 mF
$\nu(Si-C_1)$	766 mF	768 F
$\nu_s(OSiO)$	715 mf 580 f	710 mf 648 f 564 tf
$\nu_a(ClSiCl)$	564 m	
$\nu_s(ClSiCl)$	509 f 445 f	440 f 353 f

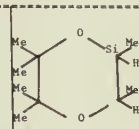
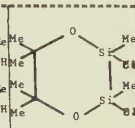
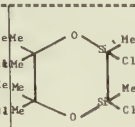
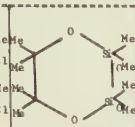
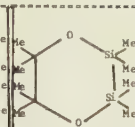
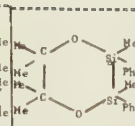
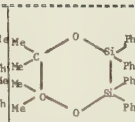
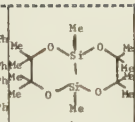
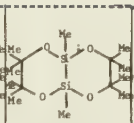
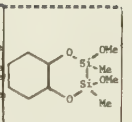
Pour les notations d'intensité, voir légende du dépliant I.

Dépliant IV : fréquences et attributions des bandes infrarouges d'oxasilacyclohexanes.

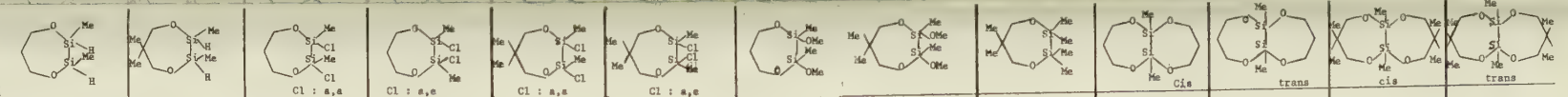
				
	3	4	5	6
ν(CH)	2968 F 2937 m e 2928 2875 F 2845 mF e 2837 2781 tf	2968 F 2937 m e 2928 2875 F 2845 mF e 2837 2779 tf	2966 F 2934 m e 2924 2874 F 2856 mF 2781 tf 2765 tf	2966 F 2935 m e 2927 2873 F 2849 mF 2779 tf
δ(CH)	1476 mf 1467 tf 1460 m 1435 f 1395 f 1349 tf	1476 mf 1467 tf 1460 m 1435 f 1396 f 1372 m 1349 tf 1337 tf	1477 f 1470 mf 1454 mF 1435 f 1427 m 1398 m 1364 m	1475 mf 1468 mf 1456 m 1437 mf 1398 mf 1366 m 1355 tf
$\delta_s(CH_3)_{Si}$	1256 F	1257 F	1295 f 1276 f 1254 F 1212 f 1193 f	1308 tf 1294 tf e 1265 1254 F 1212 mf 1194 f
cycle à six	1150 TF 1040 tf	1147 TF 1040 tf	1149 F e 1107	1143 F e 1107 1057 tf
ν(CO)	1025 TF	1023 TF	1030 TF	1023 TF
cycle à six	992 F	992 F	968 m	1005 tf
cycle à six	930 m	930 m	912 F 869 m	942 f 862 m
	e 849	e 849	e 849	e 848
ν_a(OSiO) et cycle ν_1	824 F	823 F	825 F	824 F
$\rho(CH_3)_{Si}$	802 m	802 m	800 mF	799 m
$\nu(Si-C_1)$	766 mF	766 mF	767 F e 752	766 F e 750
ν_s(OSiO)	758 F	760 F	e 747	743 mf 727 f
	631 m	631 m	647 f	645 f 630 tf 615 tf
	580 f	581 mf	564 f	558 f
ν_a(ClSiCl)	565 m	565 m		553 mf
ν_s(ClSiCl)	509 f	510 f		
	423 f 383 mf	408 f 395 f	440 f	430 f 411 tf
			360 f	350 f

Pour les notations d'intensité, voir légende du dépliant I.

Dépliant V : fréquences et attributions des bandes infrarouges d'oxasilacyclohexanes.

	 H : a,a et a,c	 Cl : a, a	 Cl : a, e	 OMe : a,a et a,e				 Cis	 trans	
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
							3135 tf			
							e 3099			
						3090 f	3090 tf			
						3080 f	3078 f			
							3050 mf			
							3041 tf			
						e 3010	3015 f			
	2968 F	2968 F	2968 F	2970 F		2985 F	2985 tf	2969 F	2969 F	
					2970 F			2934 m	2935 m	2966 F
ν(CH)	2934 m	2938 m	2938 m	2931 m	2935 m	2940 m		e 2924	e 2925	2938 m
	e 2924	e 2928	e 2928	e 2927	e 2929					e 2926
				2815 f	2885 m			2890 m	2890 m	2871 F
	2841 mf	2845 mF	2845 mF	2847 mF	e 2850			2856 m	2856 m	2849 mF
					2801 tf					
	2782 tf	2782 tf	2783 tf	2780 tf	2781 tf			2781 tf	2784 tf	2780 tf
		2764 tf	2766 tf	2765 tf	2763 tf					
						2609 f				
						2510 tf				
						1972 f				
						1900 f				
ν(Si-H)	2168 F									
						1848 f				
							1646 tf			
						1597 f	1583 f			
							1565 tf			
						1487 f		1482 m	1482 m	
	1473 mf	1479 mf	1479 f	1477 f	1472 mf	1479 mf	1483 mf	1477 f	1476 f	1476 f
	1465 mf							1465 mf	1465 mf	
	1450 f		1450 f	1450 f				1449 f	1450 mf	1458 mF
	1435 f	1438 mf	1437 m	1435 mf	1432 f	1440 mF		1436 F	1436 F	1432 mF
		e 1427	e 1428	e 1431				e 1432		
							1428 F			
δ(CH)					e 1407					
	1402 mf	1405 mf	1405 mf	1405 mf	1389 m	1401 m		1399 m	1399 m	1397 m
								1392 mF	1392 mF	
				e 1370						
	1372 m	1363 mf	1366 mf	1367 mf	1373 mF	1373 m		1363 m	1364 m	1372 m
	1350 tf		1355 tf	1355 tf	1362 m	1364 m	1361 tf			1355 tf
						1347 tf	1355 tf	1355 tf	1355 tf	1340 f
					1301 tf	1319 tf	1335 tf			
							1301 tf			1281 tf
	1268 f					e 1270	1273 f	1270 f	1272 f	e 1265
$\delta_s(CH_3)Si$	1248 F	1250 F	1250 F	1255 F	1248 F	1255 m		1252 F	1252 F	1254 F
								1213 f	1213 f	1215 f
		1193 f	1194 f	1194 f	e 1198		1191 f			
				1188 mF			1175 f			1193 mF
										1158 F
cycle à six	1145 F	1144 F	1145 F	1147 F	1151 TF	1151 TF	e 1148	1144 F	1145 F	1149 F
	e 1107	e 1108	e 1108	e 1107	e 1130	e 1117	1120 F	e 1118	e 1118	e 1119
							1103 F			e 1100
						e 1072				
	1045 tf		1040 tf	1041 tf				1040 tf		1048 tf
							e 1040			
ν(CO) ou $\nu_a(SiOC)$	1022 TF	1023 TF	1023 TF	1025 TF	1023 TF	1030 TF	1010 F	1013 TF	1012 TF	1005 TF
cycle à six	992 F	992 F	992 F	992 F	992 F	999 F	992 TF	986 F	987 F	e 992 mF
								975 m		
	975 m	976 m	966 m	966 m		980 f		e 935		945 tf
cycle à six	933 F	930 mF	926 F	928 F	912 m	928 m	930 F	920 F	920 F	933 F
					890 tf	901 tf	e 915			
	885 m									
						882 tf				865 f
	e 847	e 848	e 847	e 847	e 849			e 849	e 849	e 847
	842									
$\nu_a(OSiO)$ ou Cycle	827 F	826 F	826 F	825 F	825 F	812 m		825 F	825 F	823 F
										810 tf
$r(CH_3)_{Si}$	802 mF	800 mF	800 mF	799 mF	792 mF	e 797		801 mF	801 mF	798 m
$\nu(Si-C_1)$	767 F	766 F	766 mF	768 mF		771 m		765 F	765 F	767 mF
					760 F					
$r(CH_3)_{Si}$						740 mF	740 mF			e 758
	e 748	e 742	e 742	e 746	e 749			735 mf	733 f	
$\nu_s(OSiO)$			701 tf			710 mF	e 702			719 mf
			701 tf		701 tf					
$\nu_a(Si-C_e)$					688 f			650 f	650 mf	
	648 f	641 mf	645 f	648 f		665 mf	692 TF	640 tf		630 tf
$\nu_s(SiOC)$	630 m	633 m	635 m	638 f	635 m	635 f	648 m			
							620 f			e 588
	564 f		551 f	580 f	561 f	575 mf	577 f	560 f		564 mf
$\nu(Si-Cl)eq$			546 m			538 f	e 532	541 f	531 mf	530 mf
$\nu(Si-Cl)ax$		518 m	515 m			498 tf	496 F			
							472 TF			
							452 mf			
					420 tf		448 mf			
					408 f	403 tf	430 f	400 mf		408 f
	440 f		423 f	408 tf			401 F			392 tf
	397 mf	378 tf	383 mf	395 f						381 f
	385 f			385 mf		360 m				361
							340 mf	355 tf	360 f	355 ff
		352 f	359 tf	353 f	353 tf	325 mf	322 mf			

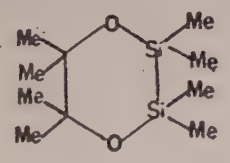
Pour les notations d'intensité, voir légende du dépliant I.

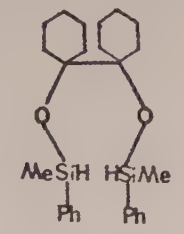


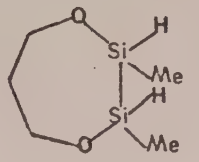
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
ν(CH)	2965 F 2935 m e 2928 2875 F 2845 mF e 2836	2966 F 2936 m e 2928 2875 F 2845 mF e 2836	2966 F 2936 m e 2929 2875 F 2845 mF e 2836	2966 F 2936 m e 2929 2875 F 2845 mF e 2836	2967 F 2935 m e 2927 2875 F 2845 mF e 2837	2967 F 2936 m e 2928 2875 F 2845 mF e 2836	2966 F 2935 m e 2929 2875 F 2845 mF e 2839	2967 F 2936 m e 2927 2875 F 2845 mF e 2839	2965 F 2936 m e 2926 2875 F 2848 mF	2966 F 2938 m e 2926 2874 F 2855 mF 2838 m 2805 f 2778 tf	2966 F 2935 m e 2926 2874 F 2855 mF 2838 m 2805 f 2778 tf	2966 F 2935 m e 2927 2873 F 2848 mF e 2840 2806 f 2781 tf	2966 F 2936 m e 2927 2873 F 2848 mF e 2839 2805 f
	2781 tf	2781 tf	2781 tf	2781 tf	2781 tf	2781 tf	2780 tf	2780 tf	2780 tf				
ν(SiH)	2148 F	2148 F											
δ(CH)	1477 f 1468 f 1460 mf	1476 mf 1460 m	1479 mf 1464 mF	1479 f 1464 mF	1479 f 1462 mF	1479 f 1462mF	1479 f 1460 m	1476 f 1458 m	1476 f 1465 f 1459 mf	1478 f 1460 tf	1478 f 1458 tf	1477 f 1461 tf	1477 f 1460 tf
	1455 tf 1439 mf 1433 tf	1455 tf 1435 f	1455 tf 1436 mF	1455 tf 1436 mF	1455 tf 1434 m	1455 tf 1434 m	1455 tf 1433 m	1454 tf 1432 mf	1455 tf 1438 mf	1455 mf 1450 f 1436 mf 1433 mf	1455 m	1457 mf 1450 f 1439 m	1457 m 1450 f 1439 m
			e 1420	e 1420	e 1421	e 1421	e 1420	e 1421	1420 tf e 1403	e 1420	e 1420	e 1420	e 1420
	1401 tf 1390 m e 1378	1395 f	1390 m	1390 mf	1392 m	1392 mf	1390 m	1394 f	1390 m e 1380	1398 m	1398 m	1395 mf 1379 f	1395 mf 1379 tf
		1372 m			1370 m	1370 m		1371 m	1372 m	1360 mf	1360 mf	1370 m	1370 m
	1348 tf 1336 f	1349 tf 1337 tf	1349 tf 1336 tf	1350 tf	1350 tf	1350 tf 1337 tf	1347 tf 1336 tf	1347 tf	1347 tf 1336 f 1308 tf	1346 tf 1336 f 1295 mf	1346 tf 1296 tf	1348 tf 1336 f 1294 f	1349 tf 1294 f
	1294 f	1294 f	1294 f	1294 f	1294 f	1294 f	1295 f	1295 f	1295 f	1278 f	1278 f	e 1276	e 1276
	e 1276												
$\delta_s(CH_3)_{Si}$	1258 m	1255 F	1254 F	1254 F	1255 F	1256 F	1253 mF	1254 mF	1253 F	1254 F	1254 F	1253 F	1253 F
	1210 f								1212 f 1192 tf	1213 f	1213 f	1215 mf	1213 mf
							a 1187 mF	a 1186 mF					
cycle à sept	1122 f	1123 f	1122 f	1122 f	1122 f	1122 f	1122 mf	1123 mf	1123 f	1122 f	1122 f	1125 f	1123 f
					1045 tf	1044 tf		1043 tf	1040 tf	1045 tf		1050 tf	1049 tf
ν(CO) ou ν_a(SiOC) et cycle	1025 TF	1023 TF	1025 TF	1023 TF	1020 TF	1020 TF	1025 TF	1028 TF	1030 TF	1019 TF	1014 TF	1015 TF	1015 TF
	988 F	989 F	990 F	990 F	988 F	988 F	989 F	988 F	1000 F	989 F	988 F	990 F	990 F
	a 948	a 955	e 948	e 948	e 955	e 954	e 954	a 957	954 f	976 m	945 m	948 f	944 tf
					933 f		930 f			915 m	920 m		
cycle à sept	904 F	904 mF	905 F	905 F	904 mF	903 mF	905 F	905 mF	904 mf	904 mF	904 mF	908 f	
	883 m	883 m							855 tf			858 tf	
	e 843	e 843	e 847	e 848	e 849	e 848	a 848	e 848	e 847	e 849	e 849	e 848	e 848
ν_a(OSiO)							824 F	825 F	825 F	825 F	825 F	824 F	824 F
+ cycle	825 F	825 F	825 F	825 F	825 F	825 F	824 F	825 F					
$r(CH_3)_{Si}$	800 mF	803 m	802 mF	803 mF	802 m	802 m	803 mF	802 m	803 mF	803 mF	803 mF	801 mF	801 mF
ν(Si-C_1)	766 mF	766 F	766 F	766 F	767 F	767 F	765 mF	766 F		768 F	768 mF	768 mF	766 mF
	e 758		759 F	759 F	760 F	761 F	755 F	753 F	758 mF	e 753	e 753	e 750	e 750
	e 742		e 740	e 740	e 741	e 741			e 740				
ν_s(OSiO)	706 f						738 f	738 f	725 tf 701 f	738 f 701 f	736 f	735 m 726 f 702 f	733 f 726 f
$\nu_a(Si-C_2)$								688 f	688 f				
ν_a(SiOC)	635 m	640 m	635 m	635 m	630 m	630 m	635 m	630 m	630 m	623 tf		629 tf 615 f	629 tf
	530 f	580 mf 520 f	575 mf	576 tf	574 tf	579 f	574 mf		590 mf 530 f	580 f	526 f	580 tf	560 tf 535 f
$\nu(Si-Cl)_{eq}$			580 mf	550 m	550 tf	550 m							
$\nu(Si-Cl)_{ax}$			520 m	520 m	519 m	519 m			480 mf				
	485 mf 458 f	428 tf	480 mf	480 mf									453 tf
ν(Si-Si)	407 tf	410 tf	400 tf	400 tf	403 tf	403 tf	399 tf	400 tf	405 tf	408 tf 389 mf		428 f 410 tf	425 tf
	350 tf								350 tf	349 tf	355 tf	355 tf	356 tf

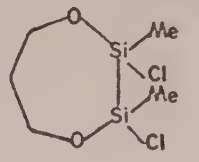
Pour les notations d'intensité, voir légende du dépliant I

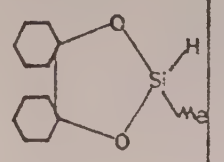
Dépliant VII Nouveaux oxadisilacycloalcanes synthétisés

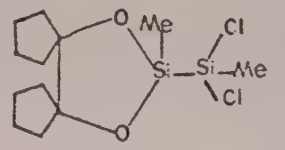

A

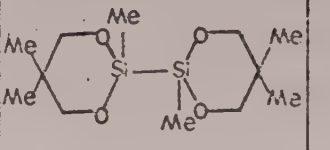

D2

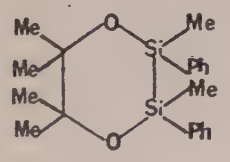

G1

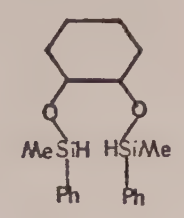

I1(cis) I2(trans)

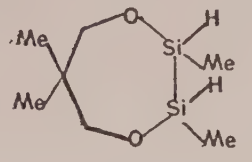

M2

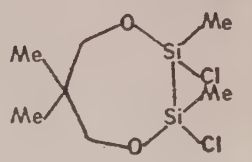

R1

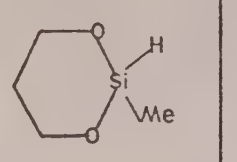

V2

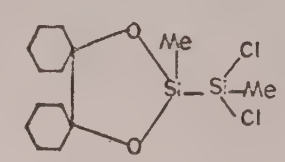

B1

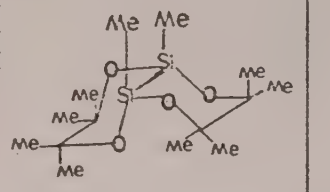

D3

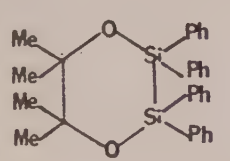

G2

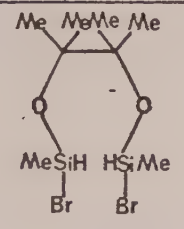

J1(cis) J2(trans)

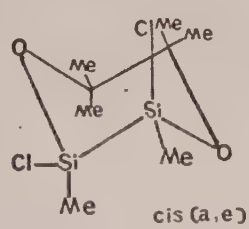

N1

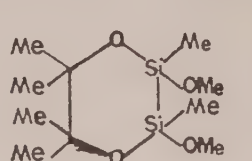

R2

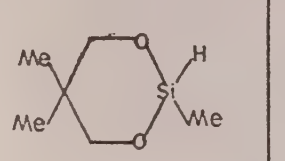

W1(cis)

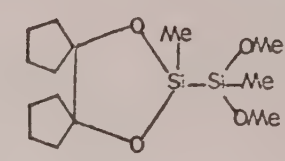

B2

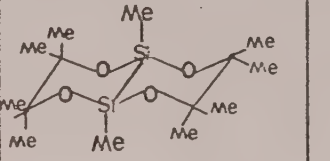

E

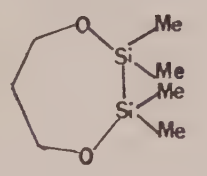

H1 cis (a,e)

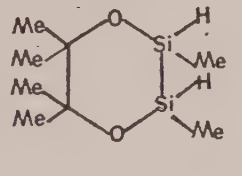

K

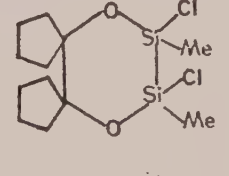

N2

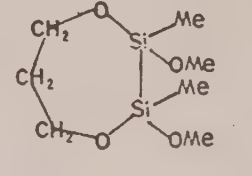

S1

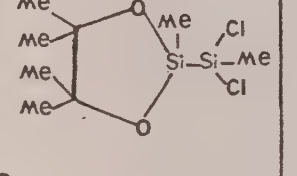

W2 (trans)

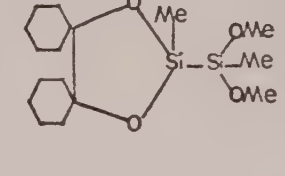

C1

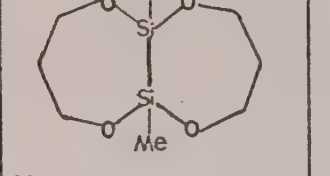

F

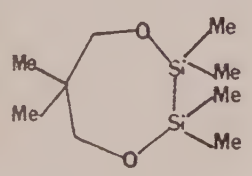

H1'(cis) H2'(trans)

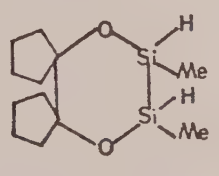

L1

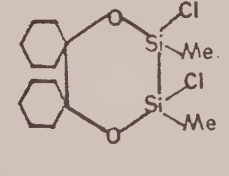

O

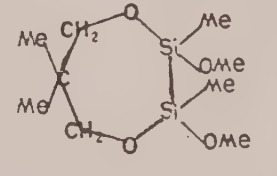

S2

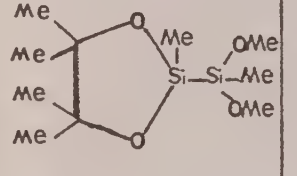

X1(cis)

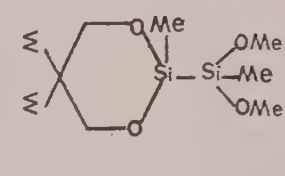

C2

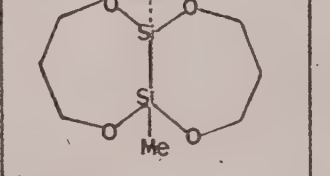

F1

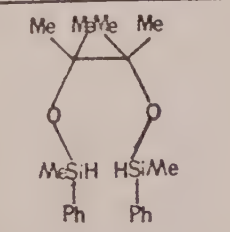

H1''(cis) H2''(trans)

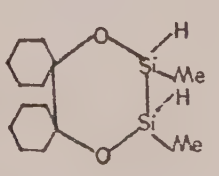

L2

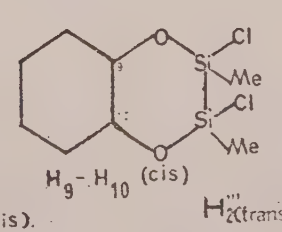

P

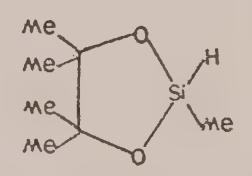

T1(ε=H) T2(ε=Me)

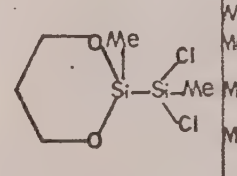

X2(trans)

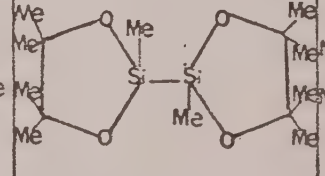

D

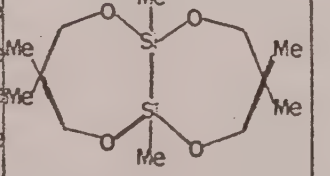

F2


H1'' (cis) H2''' (trans)

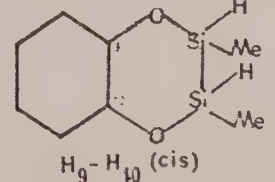

M

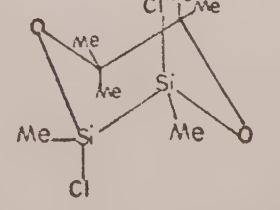

Q1

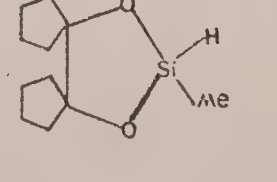

U

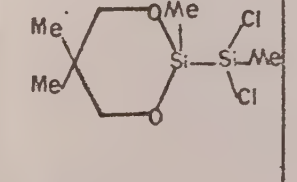

Y1(cis)

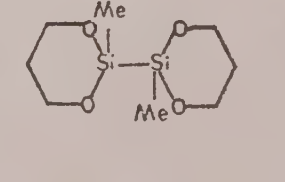
D1


F3


H2 trans (a,a)


M1


Q2


V1

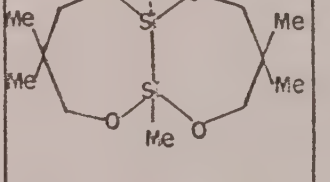

Y2 (trans)

TABLE DES MATIERES

-:-

Pages

INTRODUCTION I

Abréviations employées .....

TECHNIQUES GENERALES ET MATIERES PREMIERES

I - Techniques générales 3

A - Dosages des éléments 3

B - Constantes physiques 3

C - Caractéristiques physicochimiques 4

II - Matières premières 10

A - Triorganochlorosilanes 10

B - Chlorosilanes de la forme HAr_2SiCl et HMeRSiCl 10

C - Hydrogénométhylalcoxy-(ou phénoxy) chlorosilanes HMeSi(OΣ)Cl 10

D - Méthylfluorochlorosilane HMeSiFCl 13

E - Produits commerciaux 13

GENERALITES SUR L'ENERGIE DE LA LIAISON Si-Si

I - Définition de l'énergie de liaison E(Si-Si) et de l'énergie de dissociation D(Si-Si) 17

II- Méthodes générales de détermination des énergies E(Si-Si) et D(Si-Si) 20

A - Calorimétrie 20

Pages

B - Spectrométrie de masse 21

C - Etudes cinétiques 22

III - Conclusion 24

PREMIERE PARTIE.

PREPARATION ET ETUDES DES PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSICOCHIMIQUES D'HEXAALKYL ET ARYL- DISILANES

Introduction 29

CHAPITRE PREMIER

Synthèses d'hexaalkyl, aryl disilanes 31

I - Données bibliographiques 31

A - Synthèse de Rochow 31

B - Synthèses à partir des halogénosilanes 31

1 - Métaux alcalins 31

2 - Magnésium et métaux alcalinoterreux ... 31

C - Synthèses à partir de composés renfermant la liaison silicium-métal 33

1 - Dérivés des métaux alcalins $\equiv$SiM 33

2 - Dérivés du mercure $\equiv$Si-Hg-Si$\equiv$ 34

D - Synthèses à partir d'hydrogénosilanes 34

E - Synthèses photochimiques 35

F - Synthèses par réaction d'hydrogénolyse et d'hydrosilanolyse de dérivés siliciés 35

G - Synthèses de polysilanes par réaction de redistribution 37

Pages

H - Réactions de pyrolyse 37

I - Synthèse de polysilanes par action de décharges électriques sur des halogénosilanes du type H-Si-X 38

II - Synthèses de hexaalkyl- et aryl-disilanes réalisées au cours de ce travail 38

III - Conclusion 40

CHAPITRE II

Etudes infrarouge et Raman d'hexaalkyl et phényl disilanes

I - Hexaalkyldisilanes 43

A - Hexaméthyldisilane 43

B - Hexaéthyldisilane 44

C - Triméthyltriéthyl- et diméthyltétraéthyldisilane 44

II - Phényldisilanes 46

A - Vibration du noyau benzénique 47

B - Vibrations couplées 49

1 - Pentaméthylphényldisilane 49

2 - Triméthyl-1,1,1 triphényldisilane 49

3 - Hexaphényldisilane 49

4 - Diméthyl-1,2 tétraphényldisilane 52

III - Conclusion 52

CHAPITRE III

Etude de quelques propriétés chimiques d'hexaalkyl et aryl disilanes

Pages

I - Action de sels 53

A - Action du chlorure cuivrique ; détermination de la formule développée de certains disilanes 55

B - Scission de disilanes par divers sels excepté AlX_3 57

1 - Sels minéraux 57

2 - Sels d'acides organiques 60

C - Cas des halogénures d'aluminium 60

II - Réactions en présence de chlorure d'aluminium 63

A - Halogénures d'acides 64

1 - Réactions de monohalogénation 64

2 - Réactions de polyhalogénation 68

3 - Discussion et conclusion..... 73

B - Anhydrides d'acides..... 75

III - Réaction en milieu hexaméthylphosphorotriamide 80

A - Action des alcools 80

B - Action des cétones 85

I - Méthode I 86

2 - Méthode II 89

3 - Méthode III 94

C - Discussion 97

1 - Mode de propagation des réactions 97

a) Premier type d'évolution 98

b) Deuxième type d'évolution 102

2 - Interprétation des orientations observées dans la formation d'énoxysilanes 104

a) Rappel et analyse de données bibliographiques 105

Pages

α) formation des énolates..... 105
α-1) contrôle cinétique..... 105
α-2) équilibre entre anions énolates. 107
β) réactivité des énolates..... 108
b) Interprétation de nos résultats..... 111
α) réactions sous contrôle cinétique.... 111
β) intervention d'une isomérisation entre anions alcoolates..... 112

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE PERMIER

Synthèses d'hexaalkyl, aryldisilanes..... 115

I - Hexamethyldisilane 115
II - Octaméthyltrisilane..... 115
III - Triméthyl-1,1,2 triéthyldisilane et diméthyl-1,2 tétraméthyl-disilane..... 116
IV - Triméthyl-1,1,2 triphényldisilane et diméthyl-1,2 tétraphényl-disilane..... 116
V - Hexaéthyldisilane..... 117
VI - Héxaphényldisilane..... 117
VII - Triméthyl-1,1,1 triphényldisilane..... 118
VIII - Pentaméthylphényldisilane..... 118
IX - Pentaméthyl aryldisilanes..... 118
1 - Pentaméthyl (méthyl-3 phényl) disilane... 118
2 - Pentaméthyl (méthyl-4 phényl) disilane... 119
3 - Pentaméthyl (méthyl-3 phényl) disilane... 119
4 - Pentaméthyl (méthoxy-4 phényl) disilane.. 119
5 - Pentaméthyl (trifluorométhyl-4 phényl) disilane..... 119

Pages

CHAPITRE II

Action des sels..... 123

I - Réactions des sels (excepté AlX_3)..... 123
A - Réaction sous pression atmosphérique..... 123
1 - Diméthyltétraéthyldisilane et chlorure cuivrique..... 123
2 - Hexaméthyldisilane et acétate mercurique. 124
B - Réaction sous pression..... 125
II - Réactions du chlorure et du bromure d'aluminium avec l'hexaméthyldisilane..... 128

CHAPITRE III

Action des halogénures et anhydrides d'acides carboxyliques sur des hexaalkyl, aryldisilanes..... 129

I - Chlorures d'acides..... 129
A - Monosubstitution..... 129
1 - Action du chlorure de benzoyle sur l'hexaméthyldisilane..... 129
2 - Action du chlorure de butyryle sur l'hexaphényldisilane..... 132
3 - Action du chlorure d'acétyle sur le triméthyl-1,1,2 triéthyldisilane..... 133
4 - Action du chlorure d'acétyle sur le pentaméthylphényldisilane..... 134
5 - Action du chlorure de benzoyle sur le pentaméthyl méthoxy-3 phényl disilane..... 134
6 - Réactions compétitives..... 134
B - Disubstitution..... 138
C - Trisubstitution..... 139
II - Anhydrides d'acides..... 141
A - Disubstitution..... 141

Pages

B - Disubstitution..... 144

CHAPITRE IV

Réaction en milieu HMPT..... 148

I - Réactions avec les alcools..... 148
A - Action de l'éthanol sur l'héxaméthyldisilane 148
B - Action de l'éthanol sur le triméthyl-1,1 triphényldisilane..... 149
C - Dégradation de l'allyloxytriméthylsilane... 152
II - Réactions avec les cétones..... 152
A - Méthode I..... 152
B - Méthode II..... 153
C - Méthode III..... 153
III - Emploi de l'éthanolate de sodium..... 155

DEUXIEME PARTIE

PREPARATIONS ET ETUDES DE PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSICOCHIMIQUES DE DISILANES DIFONCTIONNELS

Introduction..... 161

CHAPITRE PREMIER

Dihydrogéno-1,2 disilanes..... 165

I - Préparation des dihydrogéno-1,2 disilanes..... 165
A - Action d'hydrogénomonochlorosilanes sur du magnésium..... 165
B - Action d'hydrogénochlorosilanes sur du sodium..... 167
1 - Synthèse de disilanes..... 167
2 - Discussion..... 171
a) formation de disilanes..... 171

Pages

b) Formation des polysilanes 173

α) 1ère hypothèse 173

β) 2ème hypothèse 174

γ) 3ème hypothèse 176

δ) 4ème hypothèse 177

δ-1) formation d'un silylène ou d'une espèce silylénoïde 181

δ-2) réaction du silylène 183

C - Conclusion 184

II - Etudes physicochimiques des dihydrogéno-1,2 disilanes 187

A - Etude de la fréquence de vibration ν(SiH) de dihydrogéno-1,2 disilanes 187

1 - Rappels bibliographiques relatifs aux monosilanes 187

2 - Cas des dihydrogéno-1,2 disilanes 189

B - Etude RMN des dihydrogéno-1,2 disilanes : Analyse de spectres RMN par les protons liés aux atomes de silicium 197

1 - Exemples de confirmation de structures .. 197

2 - Spectres complexes 197

a) HMePhSi-SiPhMeH 199

b) Tétraalkyldisilanes symétriques 202

c) Détermination des constantes de couplage $^{3}J(HH')$, $J(^{29}SiH)$ 204

d) Corrélation $J(^{29}SiH) = f(\sigma)$ 207

C - Conclusion 209

III - Etudes de quelques propriétés chimiques des dihydrogéno-1,2 disilanes 211

A - Réactions de dihydrogéno-1,2 disilanes sur des alcools 211

Pages

1 - Cas des catalyseurs au nickel : Ni/SiH ou Ni/NiS 211

2 - Action d'alcool en présence d'alcoolates alcalins 213

3 - Discussion 215

4 - Conclusion 220

B - Réactions de dihydrogéno-1,2 disilanes sur des dérivés halogénés 221

1 - Obtention de dérivés dihalogénés 223

2 - Obtention d'hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes 225

a) Réactions effectuées par irradiation à 40° ou 60° 225

α) monohalogénoalcanes 225

β) chlorures d'acides 228

b) Réactions thermiques 228

α) polyhalogénoalcanes 228

β) monohalogénoalcanes 231

γ) halogénures d'acides 231

c) Réactions photochimiques à 15° 235

α) disilanes synthétiques 235

α-1) cas général 238

α-2) avec du chloroforme 240

β) disilanes dissymétriques 240

γ) correlation des constantes de vitesses relatives aux paramètres σ deHAMMET .. 240

γ-1)résultats 240

γ-2)discussion 250

C - Conclusion 255

CHAPITRE II

Hydrogéno-1 alcoxy-2, dialcoxy-1,2 et cyclodialcoxy disilanes

Pages

I - Hydrogéno-1 alcoxy-2 disilanes 257

II - Dialcoxy-1,2 disilanes 259

III - Cyclodialcoxydisilanes 261

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Dihydrogéno-1,2 disilanes

I - Préparation de dihydrogéno-1,2 disilanes 265

A - Action de monochlorosilanes ($\gtrless$SiCl) sur du magnésium ..... H 265

B - Action de monochlorosilanes ($\gtrless$SiCl) sur du sodium ..... H 271

1 - Action du dialkylmonochlorosilane HR_2SiCl sur du sodium 271

2 - Action de HRPhSiCl ou HPh_2SiCl 275

II - Etudes de quelques propriétés chimiques des dihydrogéno-1,2 disilanes 283

A - Action des alcools en présence de catalyseurs 283

B - Action de dérivés halogénés 292

Pages

1 - Synthèse de dihalogéno-1,2 disilanes 292

2 - Obtention d'hydrogéno-1 halogéno-2 disilanes 294

CHAPITRE II

Synthèse des hydrogéno-1 alcoxy-2, dialcoxy-1,2 et cyclodialcoxydisilanes.

I - Action d'alcools sur les hydrogéno-1 chloro-2 disilanes 309

II - Préparation de dialcoxy-1,2 disilanes 312

III - Condensation des diols α ou β avec des dichloro-1,2 disilanes ; obtention de cyclodialcoxydisilanes 314

TROISIEME PARTIE.

PREPARATIONS ET ETUDES DE QUELQUES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DE DISILANES CYCLIQUES TETRAFONCTIONNELS

Introduction 323

CHAPITRE PREMIER

Synthèses de disilanes mono et bicycliques

I - Composés monocycliques 327

A - Dihydrogéno-, dichloro-, ou dialcoxy-2,3

Pages

dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes et cyclo-heptanes 327

1 - Dihydrogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes et cycloheptanes 327

a) Préparation 327

α) diols α 327

β) diols β 330

b) Etudes physicochimiques 331

2 - Dihalogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclo-hexanes et cycloheptanes 335

a) Préparation 335

b) Etudes physicochimiques 336

3 - Diméthoxy-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclo-hexane et cycloheptane 338

B - Disilanes renfermant un groupe dioxa-1,3 sila-2 cyclopentane ou cyclohexane 339

1 - Diols α 341

2 - Diols β 343

II - Tétraalcoxydisilanes bicycliques 345

A - Bis-2,2 (sila-2 dioxolanne-1,3) et bis-2,2' (sila-2 dioxanne-1,3) 345

1 - Diols α 345

a) Préparation 345

b) Etudes physicochimiques du composé (V) . 346

2 - Diols β 346

B - Disila-9,10 naphtodioxanne-1,4,5,8 et disila-11,12 dioxépanne-1,5,6,10 347

1 - Diols α 347

a) Préparation 348

Pages

b) Propriétés physicochimiques 349

2 - Diols β 350

III - Résumé 352

CHAPITRE II

Etudes infrarouges de silaoxacycloalcanes

I - Vibrations caractéristiques de certains groupes 355

A - Vibrations caractéristiques des groupes méthyles liés au silicium 355

B - Vibrations caractéristiques du groupe SiH ... 355

C - Vibrations caractéristiques du groupe SiCl ... 356

II - Vibrations caractéristiques des hétérocycles étudiés..... 357

A - Dioxadisilacyclopentanes 357

B - Dioxadisilacyclohexanes..... 360

1 - Dioxa-1,3 360

2 - Dioxa-1,4 .....

C - Disilaoxacycloheptanes 364

D - Conclusion 366

CHAPITRE III

Réactions de transalcoxylation du diméthyl-1,2 tétraméthoxydisilane sur des diols.

I - Diols-α 371

Pages

A - Pinacol 372

B - Dicyclopentyl -1,1' diol-1,1' et dicyclohexyl-1,1' diol-1,1' 373

C - Cis cyclohexanediol-1,2 374

II - Diols-β 375

A - Propanediol-1,3 375

B - Diméthyl-2,2 propanediol-1,3 376

III - Conclusion 379

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

Synthèse de disilanes mono et bicycliques

I - Composés monocycliques 381

A -Dihydrogéno-dichloro- ou dialcoxy-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes et cycloheptanes .. 381

1 - Dihydrogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes ou cycloheptanes 381

a) Diols α 381

α) préparation des diols α 381

α-1) pinacol 381

α-2) dicyclopentyl -1,1' diol-1,1' 381

α-3) dicyclohexyl -1,1' diol-1,1' 382

α-4) cis cyclohexanediol-1,2 382

β) préparation des composés du type (D) . 382

Pages

γ) préparation des composés du type (E) . 384

δ) préparation des dihydrogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes 386

b) Diols δ 386

2 - Dihalogéno-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes et cycloheptanes 386

a) Préparation à partir de composés du type (F) 386

α) réaction sous irradiation à 15° 386

β) réaction par simple chauffage à 35° .. 388

b) Préparation à partir de (B_1) 388

c) Préparation à partir de (G_1) et (G_2) ... 390

3) Diméthoxy-2,3 dioxa-1,4 disila-2,3 cyclohexanes et cycloheptanes 391

B - Disilanes renfermant un groupe dioxa-1,3 sila-2 cyclopentane ou cyclohexane 391

1 - Préparation du bis (triméthylsilylméthyl) mercure 391

2 - Préparation du bis (méthyldichlorosilyl) mercure 393

3 - Préparation des composés (M) (N_1) et (N_2) 394

4 - Préparation des composés (O),(R_1),(R_2),(Q_1) et (Q_2) 394

5 - Préparation des composés (P),(S_1),(S_2),(T_1) et (T_2) 396

II - Tétraalcoxydisilanes bicycliques 398

A - Bis-2,2' (sila-2 dioxanne-1,3) et Bis-2,2' (sila-2 dioxanne-1,3) 398

1 - Diols α 398

2 - Diols β 399

Pages

B - Disila-9 naphtodioxanne-1,4,5,8 et disi- 400
1a-11,12 dioxépanne-1,5,6,10..... 400
1 - Diols α..... 400
2 - Diols β..... 401
III - Moments dipolaires des disilanes cycliques à six chaînons - Résultats expérimentaux..... 401

CHAPITRE II

Réactions de transalcoxylation du diméthyl-1,2 tétraalcoxydisilane avec des diols..... 403

I - Diols α..... 403
A - Pinacol..... 403
B - Autres diols..... 405
II - Diols β..... 405

Conclusion Générale..... 409

Bibliographie

Annexe I..... 437
Annexe II..... 439
Annexe III..... 441
Annexe IV..... 443
Annexe V..... 445
Annexe VI..... 447
Annexe VII..... 449

Table des matières..... 451

Lu et Approuvé

Talence, le

Le Président de l'Université

J.M. AUBY